

Fabricación y caracterización de materiales biomiméticos compuestos cerámico-metal

José Vicente Barbosa García

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por la Universidad de Sevilla

Director de la Tesis: Prof. Dr. Alfonso Bravo León

A mi hijo Nicolás

“Si hay algo en nosotros verdaderamente divino, es la voluntad. Por ella afirmamos la personalidad, templamos el carácter, desafiamos la adversidad, modificamos el cerebro y nos superamos diariamente.” (Santiago Ramón y Cajal)

Prólogo.

En esta memoria recoge todo el proceso de fabricación y caracterización de compuestos cerámico-metal o CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ mediante la infiltración reactiva de preformas carbonosas obtenidas a partir de la pirólisis de maderas comerciales, siguiendo la ruta de fabricación desarrollada por el Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla para obtener carburo de silico biomórfico o bioSiC©.

Esta memoria ha sido dividida en seis capítulos. El primero es una revisión bibliográfica donde se detallan los pormenores de la ruta de fabricación para obtener bioSiC© y la viabilidad de incorporar terceros elementos de carácter metálico al sistema, para así obtener materiales con propiedades diferentes y atractivas desde el punto de vista tecnológico. En el capítulo segundo se describen los pasos seguidos para establecer una ruta de fabricación que resulte en muestras químicamente estables y potencialmente funcionales en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$. La cuantificación de las fases presentes en las muestras infiltradas con éxito para distintas composiciones y su caracterización microestructural mediante técnicas no destructivas se recogen en el capítulo tercero, poniendo en valor el análisis de los patrones de difracción de rayos X. En el cuarto se caracterizan mecánicamente mediante ensayos de dureza, compresión a velocidad constante y dilatometría. El capítulo quinto se ha reservado para

discutir y comentar con perspectiva los resultados más relevantes obtenidos en los anteriores, para lo cual, en ocasiones para corroborar o refutar resultados, ha sido necesario intrducir nuevas técnicas como el análisis térmico diferencial, la tomografía axial computerizada y la difracción de rayos X a distintas temperaturas. En el sexto y último capítulo se exponen brevemente las conclusiones.

Para no relentizar la lectura a los no profanos en la materia, se ha optado por describir las técnicas de caracterización y análisis, así como la preparación de muestras y la descripción de los equipos de ensayos en un apéndice. En esta misma estructura de apendices se ha utilizado para fundamentar la procedencia de expresiones y ecuaciones usadas a lo largo de esta memoria, que no son en absolutos triviales, del mismo modo se ha creído conveniente desarrollar el fundamento teórico de algunas de las técnicas de análisis empleadas, necesario en la discusión de algunos de los resultados.

Aprovecho estas líneas para agradecer a mi familia el apoyo económico y moral para poder terminar este trabajo, en particular a mi mujer Beatriz, por aguantar pacientemente su escritura. Al grupo de Materiales Biomórficos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla que me han facilitado sus recursos e instalaciones, en especial a Alfonso por su paciencia, dedicación, interés y amistad. Al personal de los servicios de rayos X y microscopía electrónica del CITIUS, a Concha por su curiosidad y empeño en desenmascarar resultados muy particulares de estas muestras en el Instituto de Materiales de la Cartuja.

Índice general

1. Del estado del arte o de los antecedentes.	13
1.1. Introducción.	13
1.2. Carburo de silicio biomórfico.	16
1.2.1. MDF como precursor.	17
1.2.2. Pirólisis.	20
1.2.2.1. Montaje experimental.	22
1.2.2.2. Protocolo de pirólisis para el MDF	25
1.2.2.3. Preformas carbonosas de MDF	29
1.2.3. Infiltración reactiva.	30
1.2.3.1. Montaje experimental.	30
1.2.3.2. Protocolo para la infiltración en preformas carbonosas de MDF y obtención de bioSiC©.	34
1.2.4. Caracterización.	35

1.3.	Adicción de un tercer elemento.	37
1.3.1.	Efectos sobre el mojado.	40
1.3.2.	Efectos sobre la capilaridad.	46
1.3.2.1.	Mecanismos de crecimiento de la capa de carburo de silicio.	49
1.3.2.2.	Tensión superficial y viscosidad.	58
1.3.3.	Propiedades mecánicas.	60
2.	Del proceso de fabricación.	63
2.1.	Introducción.	63
2.2.	Proporciones de la mezcla infiltrante.	64
2.3.	Elección de la temperatura y tiempos de infiltración.	68
2.4.	Montaje experimental y preparación de muestras.	69
2.5.	Resultados.	71
2.5.1.	Caracterización del carbón de MDF	75
2.5.2.	Sistema <i>SiC/Si/AL</i>	76
2.5.2.1.	Cantidad máxima de aluminio.	76
2.5.2.2.	Determinación del exceso de mezcla	81
2.5.2.3.	Determinación de la temperatura de infiltración	85
2.5.2.4.	Muestras infiltradas con éxito	97
2.5.3.	Sistema <i>SiC/Si/TiSi₂</i>	100

3. De la identificación, cuantificación y análisis de las fases cristalinas.107

3.1. Introducción.	107
3.2. Técnicas de refinamiento: cuantificación y análisis microestructural	108
3.2.1. Cuantificación.	118
3.2.2. Análisis microestructural.	119
3.2.3. Bondad de los refinamientos.	122
3.3. Procedimiento experimental.	124
3.3.1. Difracción de rayos X	124
3.3.2. Fluorescencia de rayos X	127
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido en combinación con EDX	128
3.4. Resultados	129
3.4.1. Difractogramas y bondad de los refinamientos.	129
3.4.2. Fluorescencia.	142
3.4.3. Imágenes SEM	142
3.5. Análisis y discusión	147
3.5.1. Cuantificación.	147
3.5.1.1. Sistema <i>SiC/Si/Al</i>	147

3.5.1.2.	Sistema $SiC/Si/TiSi_2$.	151
3.5.2.	Caracterización microestructural.	153
3.5.2.1.	Imágenes SEM.	153
3.5.2.2.	Difracción de rayos X.	157
4.	De las propiedades mecánicas.	167
4.1.	Introducción.	167
4.2.	Descripción y fundamento de las técnicas empleadas.	168
4.2.1.	Ensayos de dureza.	168
4.2.1.1.	Knoop	170
4.2.2.	Ensayos de deformación en compresión.	172
4.2.3.	Dilatometría	174
4.3.	Procedimiento experimental.	174
4.3.1.	Dureza	174
4.3.2.	Compresión	176
4.3.3.	Dilatometria	177
4.4.	Resultados.	177
4.4.1.	Dureza.	177
4.4.2.	Compresión.	181

4.4.2.1.	Sistema $SiC/Si/Al$	181
4.4.2.2.	Sistema $SiC/Si/TiSi_2$	192
4.4.3.	Dilatometría	196
5.	De las discusiones	201
5.1.	Sobre el crecimiento de la capa de SiC	201
5.1.1.	Origen de la capa nanométrica	202
5.1.2.	Origen de la capa micrometrica	203
5.2.	Sobre el tiempo de infiltración y replicación de la estructura. . .	205
5.3.	Respecto de la temperatura de infiltración.	214
5.4.	Sobre las propiedades mecánicas.	223
5.5.	Sobre el coeficiente de dilatación negativo.	228
6.	De las conclusiones.	245
A.	Espesor de la capa de carbón disuelta por el silicio	259
B.	Ley de Hagen-Poiseuille	261
C.	Tensión superficial de una disolución.	265
D.	Viscosidad de una disolución binaria.	277

E. Elementos quimicos	279
F. Preparaciòn de muestras y probetas	281
F.1. Cortadora Buehler Isomet	281
F.2. Discoplan-TS	281
F.3. Lijadora-Pulidora Buehler	283
G. Técnicas de caracterización.	285
G.1. Difracción de rayos X	285
G.1.1. Difractograma de polvo	296
G.1.2. Equipos empleados.	299
G.2. Fluorescencia de Rayos X.	301
G.3. Microscopia electronica de barrido	302
G.4. Picnómetro	303
G.5. Microdurómetro.	304
G.6. Compresión.	304
G.7. Dilatómetro	306
G.8. TAC	306
G.9. Calorímetro diferencial de barrido	306

Capítulo 1

Del estado del arte o de los antecedentes.

1.1. Introducción.

La palabra CERMETS fué acuñada por primera vez en los años cincuenta del pasado siglo por las fuerzas aéreas de los Estados Unidos de América para referirse a los materiales compuestos cerámico-metal, pero su uso y desarrollo en formas de óxidos de magnesio, berilio o aluminio para reforzar las aleaciones metálicas en los componentes mecánicos tanto de motores como fuselaje, reduciendo peso sin renunciar a la resistencia ante la fatiga, dureza y tenacidad, comenzó en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial. El interés en estos compuestos repuntó durante la década de los sesenta con la introducción de los carburos de silicio y titanio, como refuerzos en todo tipo de aleaciones metálicas en forma de granos o filamentos, mejorando sus propiedades mecánicas y reduciendo su peso. Hoy en día, el interés en estos materiales supera el ámbito

aeroespacial, donde nuevos métodos de fabricación han promocionado su uso en cada vez más componentes en la industria de la automoción, blindajes para la industria militar, llegando a ser materiales de uso ordinario en implantes dentales y prótesis oseas de todo tipo.

Los CERMETS SiC/metal más extendidos son las aleaciones de aluminio reforzadas con todo tipo de granos y fibras de SiC. El interés tecnológico en el desarrollo de estos compuestos es amplio debido a sus propiedades estructurales: baja densidad, alta correlación dureza-peso, y gran módulo elástico. Así como sus propiedades térmicas: bajo coeficiente de expansión y alta conductividad. Haciéndolo muy atractivo como disipadores de calor en la industria electrónica, y en la industria del automóvil para la fabricación de pistones, anillos de pistón, pastillas para frenos, etc...; aplicaciones donde una baja densidad, alta resistencia mecánica y una alta resistencia al desgaste son fundamentales. La principal ruta de fabricación es la pluvimetarlungia, que permite obtener gran cantidad de piezas con una alta precisión, sin embargo los costes del proceso se disparan en la obtención de las fibras y granos de carburo de silicio.

Explorar otras rutas de fabricación que abaraten costes, como es el objetivo de este trabajo, ha sido el espíritu que ha alentado numerosos trabajos de investigación, entre todos destacan los que ambicionan la obtención de estos compuestos en un único paso a partir de preformas carbonosas mediante la infiltración con mezclas de silicio y aluminio u otros metales blandos como el cobre. En un artículo publicado en 1991 *Yet-Ming Chian* y colaboradores proponían la adicción de molibdeno, boro o aluminio para mejorar la infiltración reactiva de silicio en preformas porosas de carbón para la obtención de SiC[1]. Este mismo junto a *Leszerk Hozer* en un artículo publicado en 1996 muestran los resultados de infiltrar preformas porosas de carbono con mezclas de silicio y aluminio, y mezclas de silicio y cobre[2], CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al + C$ y

$SiC/Si/Cu + C$, donde el carburo replica la estructura carbonosa y los poros quedan rellenos con mezclas de silicio y el correspondiente metal, restando pequeñas cantidades de carbón por reaccionar. Siguiendo esta línea, el *Dr. Rainier Sepulveda* según publicó en su tesis, obtuvo CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ infiltrando preformas porosas de carbón, procedentes de precursores celulósicos naturales como la madera de pino o haya[3]. La ruta de fabricación que siguieron ambos es muy similar a la empleada para obtener carburo de silicio biomorfo o bioSiC©, como se describirá a continuación. Otra ruta de fabricación muy parecida, con la que se compararán los resultados aquí obtenidos, es la empleada por el grupo de la profesora K. T. Faber, que ha explorado las posibilidades de reinfiltrar metales de bajo punto de fusión en bioSiC©-poroso, obtenido este mediante la eliminación por ataque químico del silicio remanente en los poros del bioSiC©[4]. Igualmente, Herzog y colaboradores obtuvieron de manera más sutil CERMETS o METCERS reinfiltrando aluminio en bioSiC©-poroso, obteniendo este último mediante la infiltración de preformas porosas de carbón de haya con un nano-sol de sílice[5]. Estas dos últimas rutas de fabricación presentan serias desventajas frente a la infiltración reactiva de preformas carbonosas con mezclas Si/metall, en la primera, una sobre exposición al ácido puede dañar la matriz de SiC, y en la segunda, el excesivo consumo energético que suponen los numerosos ciclos térmicos que implica la infiltración con un nano-sol hasta convertir todo el carbón en SiC, además en ambos casos quedaría un último paso, la reinfiltración con el metal pertinente.

El objetivo de este trabajo es conseguir fabricar CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ en un único paso, infiltración reactiva de mezclas Si/Al y Si/Ti, imitando el proceso descrito por el Dr. Sepulveda en sus tesis, esto es, siguiendo la misma ruta de fabricación que el bioSiC©, pero a diferencia

de él, en preformas carbonosas obtenidas a partir de tableros de fibra comerciales, en pro de una mayor homogeneidad y reproducibilidad en las propiedades del producto final.

1.2. Carburo de silicio biomórfico.

La matriz del CERMET que se pretende fabricar es de SiC, material cerámico de los denominados avanzados, obtenido a partir de precursores celulósicos mediante un proceso de mineralización rápida, infiltración reactiva, que da lugar a un material compuesto SiC/Si cuya microestructura replica la del precursor. El proceso de fabricación de compuestos $C/SiC/Si$ mediante infiltración reactiva fue desarrollado por primera vez en el Centro Aeroespacial Alemán (DLR por sus siglas en Alemán: Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt)[6].

El Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla desarrolló y optimizó un protocolo para obtener carburo de silicio biomórfico a partir de precursores celulósicos naturales como la madera, cuyo esquema aparece en la figura 1.2.1. Los cerámicos así obtenidos se conocen como bioSiC©[7].

La ventaja principal de este proceso de fabricación frente a otras técnicas, como el *Hot Pressing*[8], *Pressuresless sintering*[9], o *Reaction Bonding*[10] tanto para obtener CERMETS como compuestos SiC/Si , es la reducción de los costes de producción dada la mayor velocidad y menor temperatura de síntesis. Valores añadidos son:

- La alta resistencia y tenacidad introducida por la estructura fibrosa del precursor, que puede ser elegida entre infinidad de variedades tanto naturales

como artificiales.

- La posibilidad de fabricar formas complejas mediante el mecanizado previo de la preforma de carbón antes de la infiltración, dado que dicho proceso no implica un cambio de volumen neto: la diferencia volumétrica entre el SiC y el carbón es acomodada por la porosidad de la muestra, solo restaría si cabe, un rectificado para un acabado final de la pieza.
- No es necesario el uso de polvos de alta pureza ni aditivos de sinterización

A continuación se detallan las condiciones del proceso para un tipo de precursor celulósico en particular y las características y propiedades más relevantes del bioSiC© de el obtenido.

1.2.1. MDF como precursor.

Son dos las condiciones que debe cumplir un precursor para poder emplearlo en la infiltración reactiva: la primera, que el líquido infiltrante lo moje, y la segunda, que su porosidad permita la penetración del mismo en todo su volumen; por capilaridad en el caso de que el proceso no sea forzado.

Como así lo muestra su microestructura, los precursores celulósicos naturales como la madera presentan las condiciones idóneas, sin embargo su estructura no es lo suficientemente homogénea. La microestructura que presentan sus constituyentes básicos varía en tamaño y forma según su funcionalidad, cambian a lo largo de la vida de la planta y dependen altamente de las condiciones externas bajo las que se han desarrollado, climáticas, ambientales o biológicas. Por lo tanto, es imposible asegurar la reproducibilidad de las propiedades mecánicas

del producto final en todo su volumen. No obstante, en el mercado es posible encontrar precursores celulósicos fabricados a partir de maderas naturales con una estructura más homogénea. Se dividen en dos grupos, los tableros de fibras y los tableros de partículas (*Ver figura 1.2.2*). En los primeros no se distinguen elementos a simple vista, están constituidos por madera desmenuzada a tamaño de fibras, compactadas con ceras y adhesivos como la urea-formaldehído empleando presión y temperatura. Se comercializan dos variedades, los llamados de alta densidad, o HDF¹ por sus siglas en inglés, que se dedican a la fabricación de recubrimientos para vivienda, parqué, muebles, embalaje, etc, y los de densidad media, MDF² por sus siglas en inglés, o DM en español, que además de cubrir las necesidades anteriores, por ser más fáciles de mecanizar y modelar no es raro verlos en artesanía como sustituto de la madera natural. Los segundos, conocidos comúnmente como aglomerados, son los más económicos del mercado, fabricados con la materia prima más barata, incluyendo incluso gramíneas, lino, paja, bagazo, etc... Destinado a un uso rústico y menos exigente que los tableros de fibras, por su basto acabado y una menor resistencia a la humedad. Los más comunes son los llamados de astillas, compactadas a partir de trocitos de unos pocos milímetros sobrantes del procesado de la madera. Y los de viruta, donde las partículas alcanzan algunos centímetros de tamaño. En el *Cuadro 1.1* se comparan algunas de las propiedades que facilitan los fabricantes de los tipos de tableros mencionados.

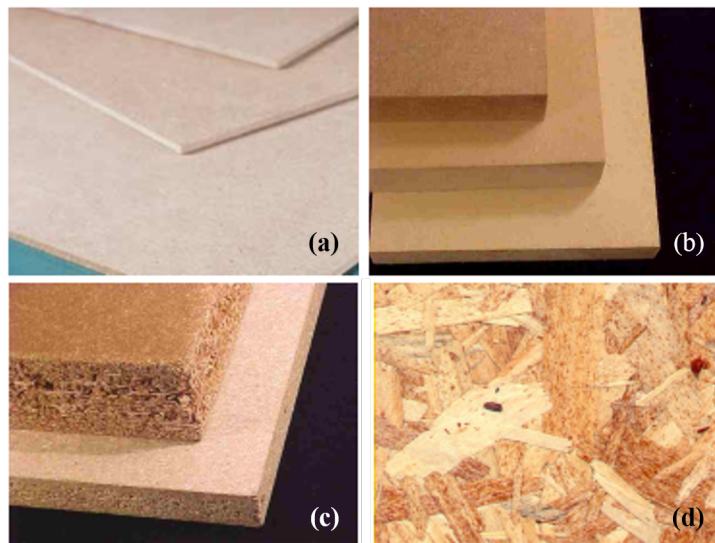
Dada su estructura compacta de fibras y la variedad de espesores que pueden conformarse, se escoge al MDF como precursor celulósico. Como la estructura y las propiedades mecánicas de este compuesto depende del tipo de madera del que provienen las fibras, del nivel de humedad de las mismas, del tipo de adhesivo, del protocolo seguido para el prensado y la temperatura de procesado, su

¹High Density Fiber-Board

²Medium Density Fiber-Board. A lo largo del texto se seguirá esta denominación: MDF



Figura 1.2.1: Esquema fabricación SiC



(a) Tablero de fibras de alta densidad o HDF. (b) Tablero de fibras de densidad media o MDF. (c) Tablero de astillas. (d) Tablero de virutas.

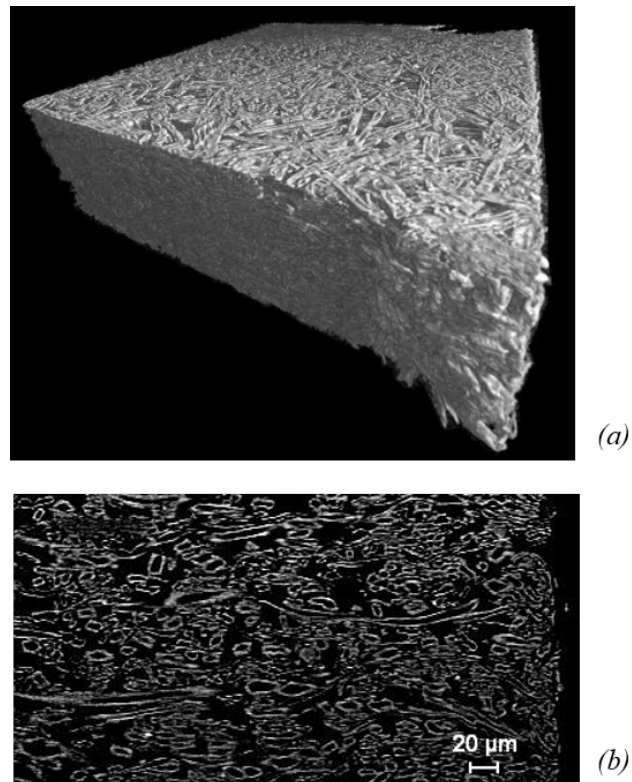
Figura 1.2.2: Tableros comerciales.

fabricación y caracterización están reguladas por las normas ANSI A208.2-2002 o UNE-EN 622-5:2010 a fin de asegurar la máxima reproducibilidad y homogeneidad en sus propiedades físico-mecánicas. No obstante, dada su estructura (*Ver figura 1.2.3*), ni su comportamiento físico-mecánico, ni la del producto final tras la infiltración reactiva, será isotrópico, presentando dos orientaciones preferentes, una paralela a la dirección de prensado donde las fibras se disponen en toda su longitud formando planos de laminación o prensado, normales a esta dirección, y otra perpendicular. En lo sucesivo las caras normales a la dirección de prensado se denominará ***cara longitudinal***, y las paralelas ***cara transversal***, dada la orientación de las fibras con respecto al plano de corte.

1.2.2. Pirólisis.

La pirólisis es el proceso que tiene lugar cuando se transfiere energía suficiente en forma de calor a un material orgánico obteniéndose como productos toda suerte de compuestos volátiles y carbón. Si en la atmósfera donde se lleva a cabo el proceso hay la suficiente cantidad de oxígeno, todos los productos de esta descomposición térmica combustiónarán, siendo éste autosostenido hasta que se acabe el carburante o el comburente, no restando más que los gases propios de la combustión y cenizas. En el caso de una atmósfera reductora, el carbón producto de la pirólisis se conserva, y en algunos casos incluso llega a replicar la estructura de la materia orgánica primigenia, como ocurre con las maderas naturales[11]

Los tableros comerciales de fibra de densidad media se comportan de forma muy similar a las maderas naturales en el proceso de pirólisis[12]. Jian Li y Shujun Li[13] a partir del estudio termogravimétrico de su proceso de pirólisis, diferenciaron tres etapas en el mismo (*Ver figura 1.2.4*):



T. Walther et al. “Microstructure of Medium Density Fiberboard (MDF).”

(a) Imagen renderizada a partir de microtomografías de una muestra de MDF. (b) Microtomografía de la sección transversal de la misma muestra.

Figura 1.2.3: Microestructura MDF.

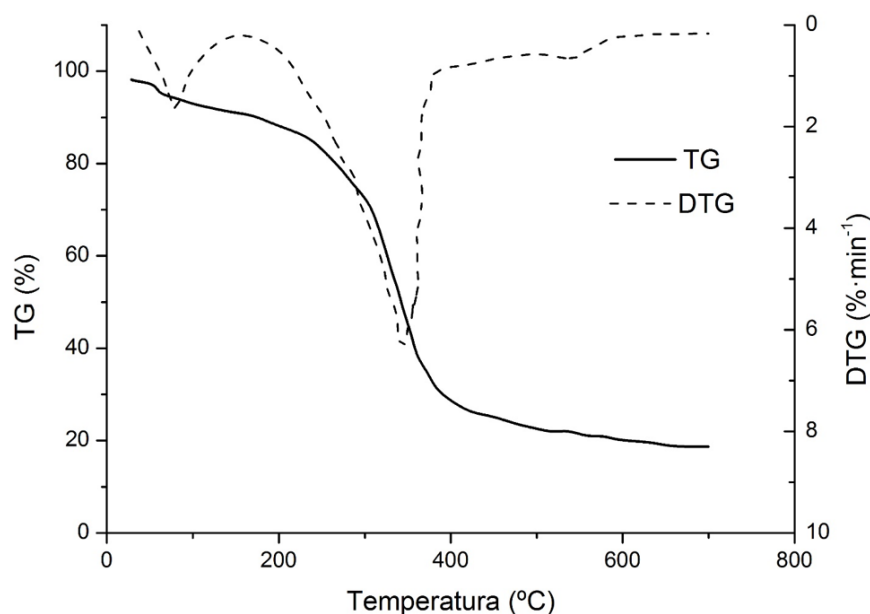
1. Temperatura ambiente - $\sim 200^{\circ}\text{C}$: La muestra pierde casi un 10 % de peso; la evaporación del agua y el comienzo de la descomposición química de la hemicelulosa y la urea-formaldehído.
2. $\sim 200^{\circ}\text{C}$ — $\sim 400^{\circ}\text{C}$: La pérdida de peso es considerable, sobrepasando el 56 %. En este rango se produce la despolimerización de la celulosa, hemicelulosa y la urea-formaldehído, y comienza la descomposición de la lignina.
3. $\sim 400^{\circ}\text{C}$ — $\sim 700^{\circ}\text{C}$: En esta última fase se termina de descomponer el resto de la lignina. En total, al final del proceso de pirólisis la masa de la muestra se reduce en más de un 80 %.

A pesar de variar las temperaturas de inicio y fin de las reacciones, los porcentajes de pérdidas de peso y la cinética de la reacción son similares al los obtenidos en distintas especies de maderas naturales [12].

Las preformas carbonosas a partir de MDF usadas a lo largo del presente trabajo, han sido fabricadas por el grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla, que diseñó, construyó y optimizó el montaje experimental y los protocolos necesarios para fabricarlas con la máxima calidad y reproducibilidad posible, los cuales se describen a continuación [15].

1.2.2.1. Montaje experimental.

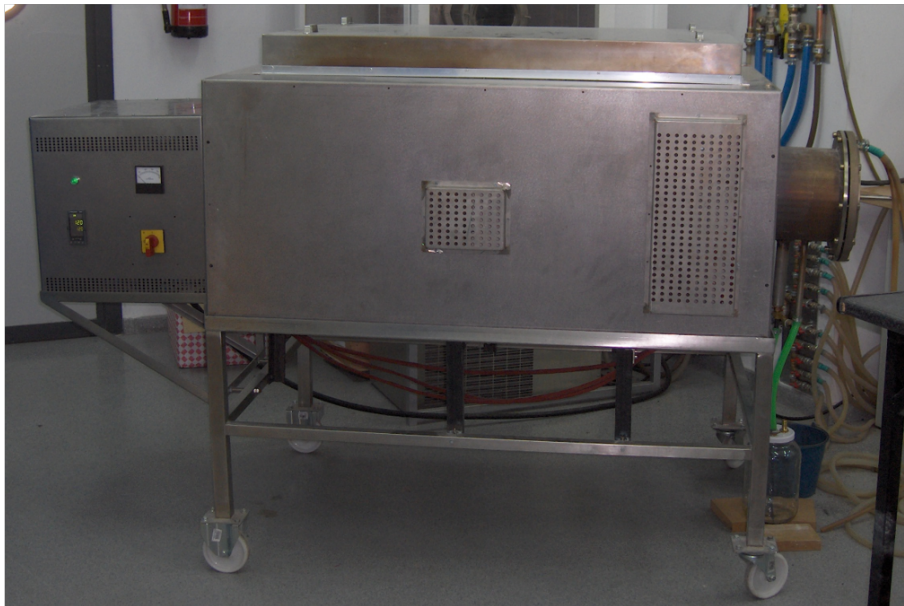
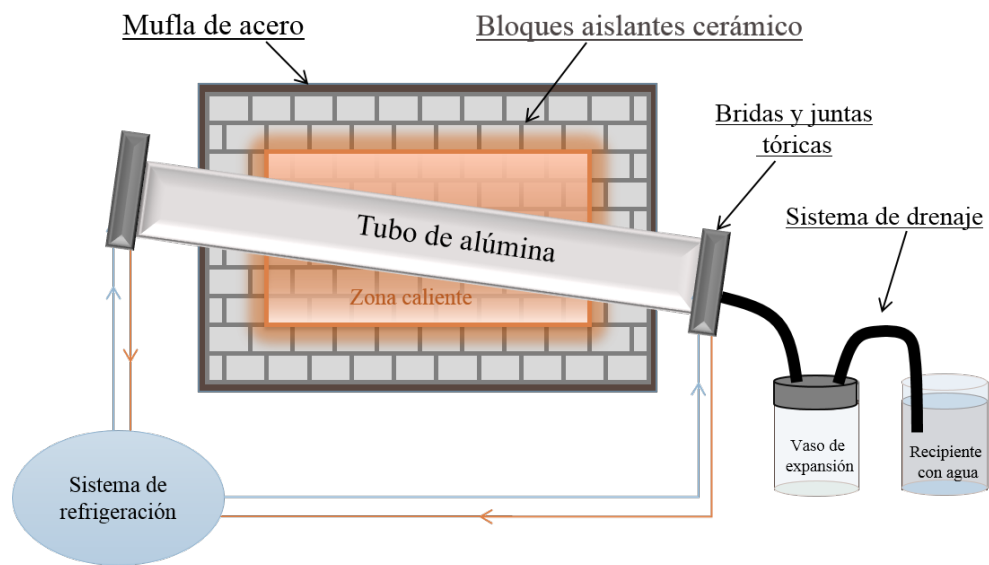
Para conseguir la descomposición termo-química en atmósfera no reactiva idearon el siguiente dispositivo: un horno tubular de mufla rectangular metálica como continente del material cerámico aislante, con un sistema de drenaje para los gases productos de la pirólisis (*Ver figura 1.2.5*).



Jian Li · Shujun Li “Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol–formaldehyde resin.”

Figura 1.2.4: Curvas termogravimétricas del proceso de pirólisis para el MDF.

El tubo de alúmina, que da su nombre al horno, se monta en la mufla con cierta inclinación a fin de prevenir la contaminación de la muestra con los residuos propios del proceso, que condensan en su interior durante ciertas etapas del calentamiento. El tubo está cerrado herméticamente con tapas y bridas de acero, sellado mediante juntas tóricas de goma para alta temperatura. Para evitar que las gomas se quemen durante el ciclo de trabajo, las bridas están constantemente refrigeradas por agua gracias a un tubo de cobre que pasa por su interior conectado a una enfriadora. La tapa que cierra la boca inferior del tubo posee una boquilla a la que se conecta al sistema de drenaje mediante un tubo de goma. Este consiste en un vaso de expansión, seguido de un recipiente con agua. El primero evita, cuando la presión es negativa en el tubo, la entrada de agua desde



En la figura de arriba se muestra el esquema del montaje experimental. En la de abajo el dispositivo experimental fuera de la campana de gases.

Figura 1.2.5: Sistema de pirólisis.

el recipiente, y el segundo la entrada de aire. El vaso de expansión recogerá todos los productos licuados de la pirólisis, y los gaseosos borbotearán en el agua del recipiente; razón por la cual todo el sistema está cerrado en una campana extractora de gases según norma.

Al no ser necesario, el sistema no posee ningún sistema auxiliar para crear en el interior del tubo una atmósfera inerte, como por ejemplo inyectar en el interior del tubo algún gas noble. Puesto que, el oxígeno que quede en el tubo después de sellarlo herméticamente, servirá de comburente para una cantidad espúrea del precursor celulósico una vez iniciado el proceso de pirólisis.

1.2.2.2. Protocolo de pirólisis para el MDF

El protocolo del proceso establece cuatro tramos bien diferenciados:

- Tramo primero: Desde la temperatura ambiente hasta 400°C. Este es el tramo más delicado del proceso por dos razones, la baja conductividad térmica de la madera y la descomposición de la casi totalidad de los componentes básicos de la preforma; la celulosa, la hemicelulosa, el aglomerante o adhesivo. Para evitar que los gases que emanan de la muestra durante el proceso la deterioren, hay que minimizar los gradientes de temperatura en la muestra durante el mismo. Esto se consigue con velocidades de calentamiento muy bajas. Según lo expuesto, estas velocidades dependerán del volumen y/o geometría de las preformas y del tipo de aglomerante usado. Para el presente caso se tomaron dos velocidades como óptimas, dependiendo de si la preforma se somete previamente a un proceso de secado en una estufa a 120°C. Si se prescinde del secado, la velocidad óptima de

calentamiento es $1^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. En caso contrario, tras 96 horas de secado la muestra pierde en torno al 10 % de su peso, permitiendo duplicar la velocidad de calentamiento $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Nótese, que la velocidad de calentamiento no es el único parámetro ajustable en función de las características de la preforma, este tramo es susceptible de escalonarse con ciclos intermedios de calentamiento y mantenimiento, según necesidad a fin de optimizar el proceso.

- Tramo segundo: Calentamiento desde los 400°C hasta los 1050°C. Durante este tramo se descompone la totalidad de la lignina y comienza la reestructuración del carbono aumentando su grado de cristalinidad.
- Tramo tercero: *Plateau* a 1050°C durante 30 minutos, a fin de homogeneizar la estructura de la preforma carbonosa
- Tramo cuarto: Rampa de enfriamiento desde los 1050°C hasta la temperatura ambiente a una velocidad de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

En la imagen de la figura 1.2.6 se observa cómo el volumen del precursor celulósico se reduce durante el primer tramo del proceso de pirólisis.

En la gráfica de la figura 1.2.7 se observa al igual que en los resultados obtenidos por Li y Li[13] cómo al alcanzar los 700°C el ritmo de pérdida de peso se reduce. Sin embargo, el protocolo desarrollado para la obtención de las preformas carbonosas que se precisaron para este trabajo exigió una temperatura máxima de 1050°C para que la pérdida de masa alcance los mismos valores que en el artículo citado. Cuando el proceso se ha completado el volumen inicial se ha reducido en casi un 75 %.

<i>Propiedades físico-mecánicas</i>	<i>HDF</i>	<i>MDF</i>	<i>Aglomerado</i>
<i>Espesor (mm)</i>	4,5 ± 0,3	9 – 30 ± 0,2	-
<i>Humedad (%)</i>	6 ± 2	5 – 11	7 – 11
<i>Absorción de agua en 24 horas (%)</i>	0 – 2	6	50 (en 2 horas)
<i>Densidad (g·cm⁻³)</i>	1,02 – 1,08	0,5 – 0,8 ± 0,2	0,4 – 0,6
<i>Peso específico (kg·m⁻²)</i>	5,1	-	-
<i>Módulo de rotura por flexión (kg·cm⁻²)</i>	530 ± 40	180 – 450 ± 5	200 – 250
<i>Resistencia a la tracción (kg·cm⁻²)</i>	8 – 25	6 – 10	50
<i>Módulo elástico (kg·cm⁻²)</i>	50,000 – 60,000	30,000	-

Cuadro 1.1: Propiedades tableros comerciales.

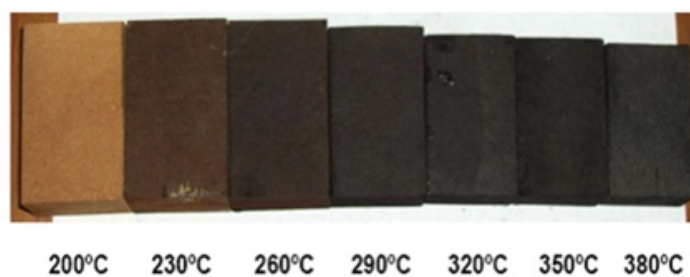
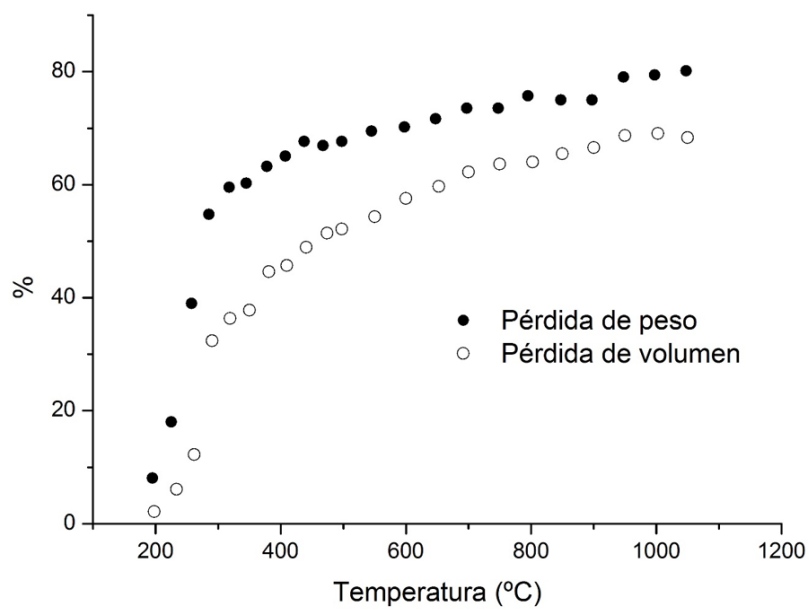


Figura 1.2.6: Reducción del volumen durante el primer tramo de pirólisis.



M.A. Bautista et al. "Optimization of the fabrication process for medium density fiberboard (MDF)-based biomimetic SiC" Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 431–437

Figura 1.2.7: Pérdida de peso y volumen en función de la temperatura del proceso

1.2.2.3. Preformas carbonosas de MDF

En las micrografías obtenidas mediante SEM de la figura 1.2.8, se observa con claridad cómo se ha preservado la microestructura del precursor tras la pirólisis, y cómo la porosidad que presentan ahora las preformas esta interconectada, haciéndolas idóneas para ser infiltradas en su totalidad.

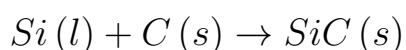
En la gráfica de la figura 1.2.9 se muestra la distribución de poros para distintas muestras de MDF. Dichas muestras presentan una porosidad en torno al 71 % y una distribución de poros de 0,1 a 10 μm ; nótese que la distribución de los poros es menor a altas presiones del mercurio, para la que es más probable la fractura de las paredes de las fibras que conforman la muestra.

Algunas propiedades mecánicas de este tipo de carbón poroso han sido estudiadas por Iizuka y colaboradores[14], destacando la anisotropía que resulta de los ensayos en compresión en muestras pirolizadas a distintas temperaturas como se muestra en la figura 1.2.10, y de cómo los valores de la tensión máxima aumenta a la par que la temperatura de pirólisis. Dicha anisotropía se debe a la disposición de las fibras carbonosas en la preforma, presentando menos resistencia cuando la fuerza es aplicada perpendicularmente sobre la cara longitudinal, dirección de prensado que da lugar al MDF, que cuando se aplica sobre la cara transversal. El hecho de que la resistencia aumente con la temperatura de pirólisis, lo achacan a la estructura hexagonal que presentan por encima de los 500°C las resinas fenolíticas al carbonizarse, muy semejante a la que presenta el grafito.

1.2.3. Infiltración reactiva.

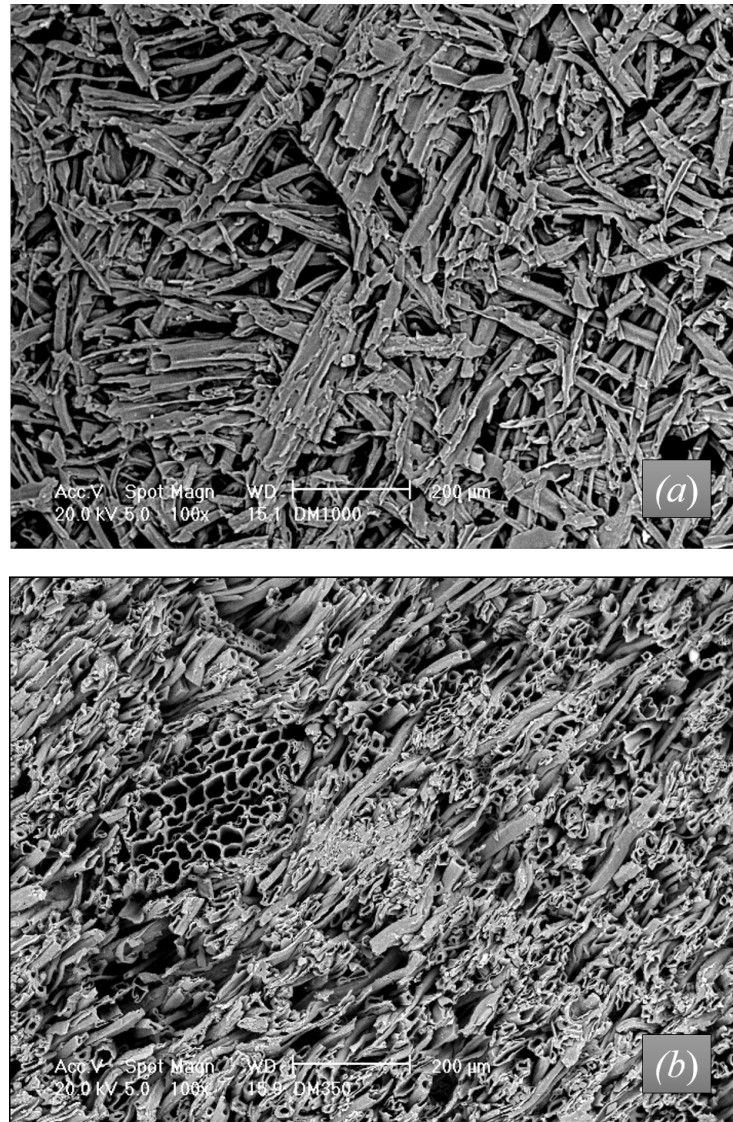
Se denomina infiltración al proceso mediante el cual un líquido penetra a través de un poro abierto en un material sólido. Si el término es acuñado como reactivo, la composición química del sólido cambiará al paso del líquido, al igual que su morfología y por ende las condiciones de avance del frente reactivo a lo largo del tiempo. En el caso de que dicho proceso no sea forzado, el mecanismo por el cual el fluido penetrará en el sólido poroso se conoce como capilaridad, siendo la primera condición necesaria para que este fenómeno ocurra el *mojado*, y la segunda, que los poros en la superficie se comuniquen mediante canales lo suficientemente estrechos, llamados capilares, a través del sólido.

Si el líquido infiltrante es silicio y el material sólido poroso una preforma de pirolizada de MDF, la reacción favorable termodinámicamente hablando será la que deje tras de sí una estructura de carburo de silicio que replicará en gran medida la del carbón, y el volumen que ocupaban los poros rellenos de silicio:



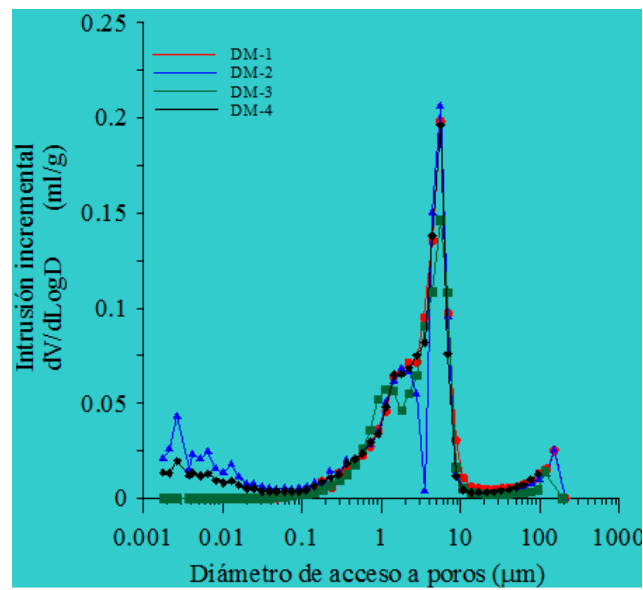
1.2.3.1. Montaje experimental.

La infiltración de las preformas de MDF pirolizadas se realiza en un dispositivo cuyo esquema se detalla en la figura 1.2.11. Un horno tubular con sistema de vacío integrado, donde la hornacina, lugar donde se alojan el conjunto de resistencias de disiliciuro de molibdeno, debidamente aislada con ladrillos refractarios de silicatos de aluminio, es atravesada por un tubo de alúmina de lado a lado. Al igual que en el sistema diseñado para la pirólisis, el tubo está cerrado herméticamente con tapas y bridas de acero, sellado mediante juntas tóricas de



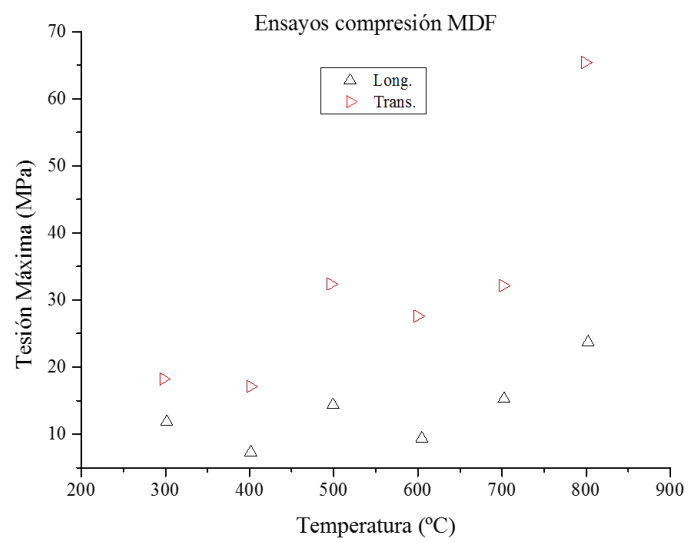
a) Cara longitudinal: Fibras orientadas en todas las direcciones en el plano perpendicular a la dirección de prensado. b) Cara transversal: Plano paralelo a la dirección de prensado.

Figura 1.2.8: Microestructura MDF pirolizado.



A.Morales y col: “Caracterización de Preformas de Carbón de Origen Vegetal Mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Porosimetría de Mercurio” Poster presentado en el congreso anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio en Sevilla

Figura 1.2.9: Porosimetría de intrusión de mercurio en MDF.



H. Iizuka y colaboradores. "Mechanical properties of porous carbon materials i.e. woodceramics" Journal of Material Science Letters 15 (1996) 1770-1772

Figura 1.2.10: Relación entre la tensión máxima en compresión y la temperatura de pirólisis.

goma para alta temperatura; para evitar que éstas se quemen durante el ciclo de trabajo, las bridas están constantemente refrigeradas por agua, gracias a un tubo de cobre que pasa por su interior conectado a una enfriadora. Una bomba rotativa de aceite está debidamente conectada a una de las tapas del tubo de alumina, para conseguir durante todo el proceso un bajo vacío ($1 \cdot 10^{-2}$ Torr), a fin de evitar la combustión del carbón. Este sistema ha sido ampliamente usado por el Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla para obtener bioSiC. .

1.2.3.2. Protocolo para la infiltración en preformas carbonosas de MDF y obtención de bioSiC©.

Una vez que el carbón tiene la forma final deseada, es necesario introducirlo en un baño de ultrasonidos para someterlo a un proceso de limpieza de restos que impida el acceso al silicio líquido en los poros. Secada la preforma, es pesada para determinar la cantidad de silicio necesaria para cumplir la relación estequiométrica que da lugar al *SiC*. El silicio final añadido será siempre superior a esta cantidad, pues debe restar para rellenar el volumen que ocupan los poros.

La preforma y el silicio se colocan en un crisol no reactivo, y son introducidos en el horno. Cerrado éste herméticamente y asegurado el vacío para evitar la combustión del carbón, comienza el proceso de infiltración. En el esquema de la figura 1.2.12 se detalla el ciclo seguido para reducir los daños que tanto el equipo como las muestras puedan sufrir por choque térmico. Donde la temperatura de *plateau* será necesariamente superior a la temperatura de fusión del silicio 1410°C, unos 1550°C, y el tiempo de residencia en el de al menos una hora. La temperatura intermedia debe de estar entre 150°C y 200°C por debajo

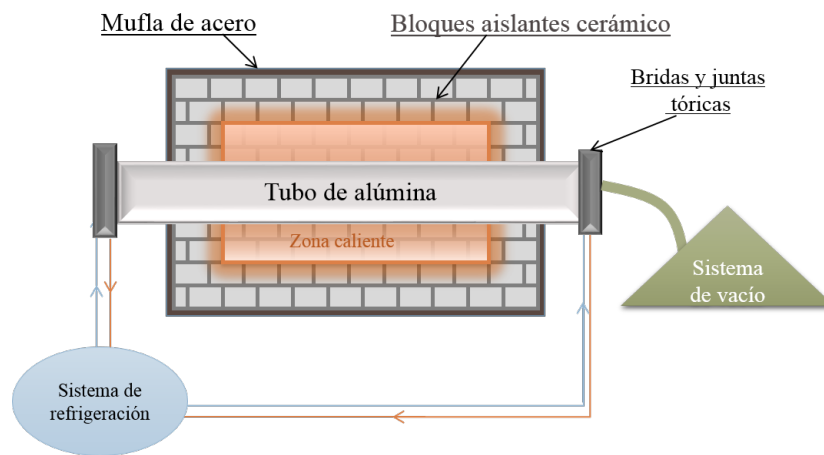
de la de *plateau* [15]. Terminado el proceso, solo resta retirar el silicio residual de la muestra.

1.2.4. Caracterización.

La imagen de la figura 1.2.13 en modo BSE corresponde a una muestra infiltrada satisfactoriamente con silicio. En ella se puede observar cómo el SiC, la fase gris más oscura, replica la estructura de la preforma, siendo el silicio la fase gris más clara. Las áreas oscuras de la imagen son remanentes de carbón sin reaccionar u oquedades a las que el silicio no ha podido llegar. Su densidad es de casi $2,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$.

Los resultados de someter a estas muestras a ensayos de compresión se muestran en la gráfica de la figura 1.2.14, junto a los resultados de someter a los mismos ensayos a otros carburos de silicio biomórfico procedentes de precursores celulósicos naturales como el eucalipto, el haya o el sapelli. En todos ellos se observa como los valores obtenidos decrecen conforme la temperatura de ensayo se acerca a la temperatura de fusión del silicio. Aunque el MDF presenta anisotropía en sus valores, no es tan alta como la observada para los carburos procedentes de precursores naturales, siendo sus valores similares en todo el rango de temperatura a los obtenidos por el resto en la dirección radial. Nótese además que los los valores obtenidos en la dirección longitudinal y transversal concuerdan con el orden en los valores obtenidos para las muestras de MDF pirolizadas de Iizuka y colaboradores[14] (*Ver figura 1.2.10*), siendo por tanto la microestructura un factor determinante en el comportamiento mecánico.

Martinez-Fernandez y colaboradores[16] asumiendo que a temperatura próximas a la de fusión del silicio, esta fase representa la porosidad del material, de



Esquema del sistema de infiltración empleado por el Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla para la fabricación de bioSiC®.

Figura 1.2.11: Sistema de infiltración.

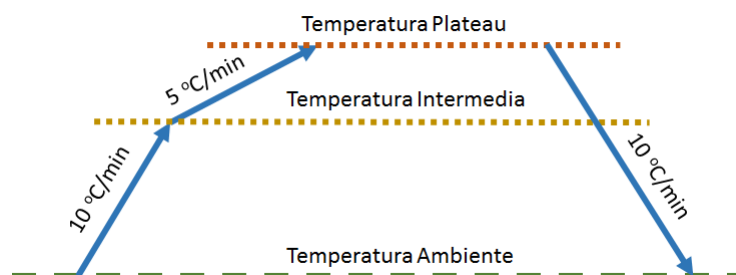


Figura 1.2.12: Ciclo infiltración

acuerdo al modelo de Rice[17, 18] para sólidos poros, concluyen que la resistencia mecánica de los materiales biomórficos SiC/Si depende fuertemente de la conectividad de la matriz de SiC, dada la despreciable contribución del silicio a la respuesta mecánica a dichas temperaturas, tal y como se hace patente en la gráfica anterior , figura 1.2.14.

El modelo de Rice se basa en el concepto de mínima área sólida, esto es, el comportamiento de un material poroso, será similar al del mismo material monolítico con cierto detrimento en sus propiedades, dada la reducción de área efectiva debida a la porosidad. Así en un ensayo de carga en compresión, ésta se realizara por la mínima cantidad de área sólida perpendicular a la dirección de aplicación, resultando la tensión medida en el solido poroso σ proporcional a la del material monolítico σ_o :

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} \propto f(p)$$

donde $f(p)$ es el factor de proporcionalidad que vendrá caracterizado por el tipo de porosidad.

1.3. Adicción de un tercer elemento.

La idea de introducir un tercer elemento obedece a dos motivos, mejorar las propiedades del sistema $C/SiC/Si$, o si no, por lo menos conseguir temperaturas de infiltración más bajas. En cualquier caso, hay que procurar que los elementos que junto al silicio formen parte de la mezcla infiltrante, no den lugar a otros compuestos con el carbón, esto es, que sean nada más que un mero espectador durante la transformación química del carbón en carburo de silicio. Pero no cabe duda, que la mezcla que forme este segundo elemento con el silicio en estado líquido afectará al mojado de la prefoma carbonosa, y por ende al proceso de

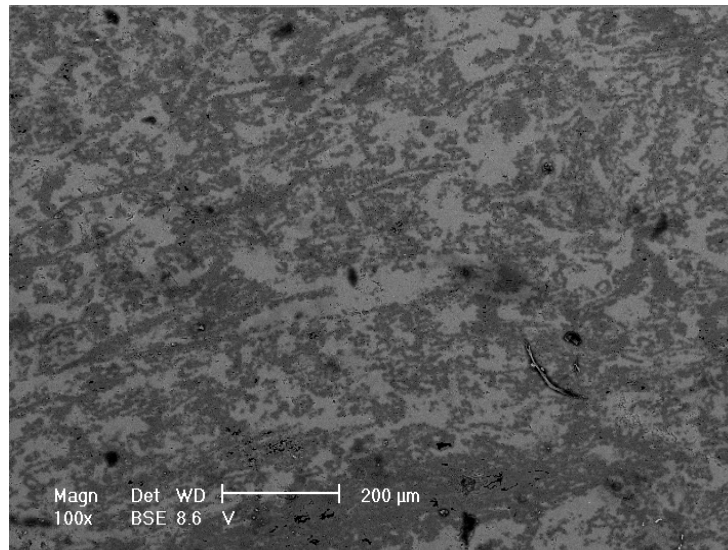
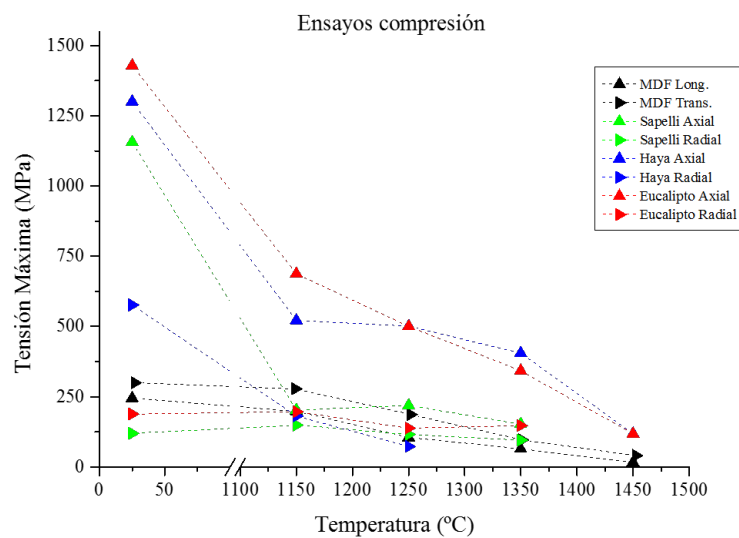


Imagen SEM en modo BSE de la sección perpendicular de una preforma de carbón de MDF infiltrada con silicio.

Figura 1.2.13: Carburo de silicio biomórfico MDF



M.A. Bautista. "Fabricación, Caracterización y Propiedades Mecánicas del SiC Biomórfico obtenido a partir de Paneles de Fibra de Madera de Densidad Media." Tesis doctoral. H.T.S.-PROV20. (2014)

Figura 1.2.14: Compresión frente a la temperatura de distintos tipos de BioSiC©.

infiltración; la solubilidad del carbón en la mezcla diferirá de la del silicio puro, lo mismo ocurrirá con la viscosidad y la tensión superficial, afectando a la dinámica del proceso.

Como tales se han escogido al aluminio y al titanio. La razón, aparte del interés tecnológico que suscitan ambos metales y del éxito obtenido por el *Dr. Rainier Sepulveda* al infiltrar mezclas de estos metales con silicio en preformas carbonosas de pino y haya [3], es la similitud entre los diagramas de fase binarios de ambos metales con el Si. Ambos tienen puntos eutécticos que permitirían la infiltración de las preformas a temperaturas por debajo del punto de fusión del silicio. En el diagrama de fases del sistema Si/Ti de la figura 1.3.1 se resalta una región muy similar al diagrama completo del sistema Si/Al que se puede ver en la misma figura. En esta región se encuentra un punto eutéctico para una concentración del 75 % en peso de Si. Se procurará tomar mezclas de silicio y titanio de manera que, una vez formada la matriz de carburo de silicio, conduzcan a una composición en los poros de $TiSi_2$ con su respectivo eutéctico, o de éste con silicio, como se obtendría de forma análoga con el aluminio y el silicio, si la mezcla restante en los poros fuera hipoeutéctica e hipereutéctica, respectivamente.

Para asegurar la composición final deseada en estos CERMETS, es necesario estudiar con detenimiento sus respectivos diagramas de fase ternarios, la variación de sus regiones de equilibrio con la temperatura, a fin de seleccionar los parámetros de infiltración adecuados para evitar la formación de carburos no deseados.

En los diagramas de fase ternarios del sistema $Al/C/Si$ y $Ti/C/Si$ de las figuras 1.3.2 y 1.3.3 respectivamente, se diferencian las distintas regiones de equilibrio donde precipita el SiC. De ellos es fácil intuir que el sistema, antes de alcanzar la composición de equilibrio deseada, es posible que pase por otros estados

de equilibrio donde se formen compuestos no tan deseados, como el carburo de aluminio, y otros compuestos ternarios de este con el carburo de silicio, hecho que puede afectar significativamente al proceso de mojado.

1.3.1. Efectos sobre el mojado.

Cuando una gota es depositada sobre una superficie sólida, en el hipotético caso de que no existan reacciones químicas entre las fases gaseosas, líquidas y sólidas, ésta adoptará una configuración de equilibrio que vendrá dada por el balance entre las energías libres de las distintas superficies en la línea donde se unen las tres fases, llamada línea triple o de contacto. Si la gota es lo suficientemente pequeña como para despreciar la interacción gravitatoria, este balance es expresado en función del ángulo de contacto θ_C (Ver figura 1.3.4) por la ecuación de Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta_C \quad (1.3.1)$$

Donde las γ_{xx} son las energías libres específicas por unidad de área entre las distintas interfases. De manera que cuando θ_C es agudo se dice que el líquido moja, de lo contrario sería obtuso y no mojaría.

Tanto en los trabajos de Li and Hausner [19, 20], como en los de Dezelus y colaboradores[21, 22], donde se ha estudiado en detalle el proceso de mojado del silicio y sus aleaciones sobre diferentes sustratos carbonosos, se llega a la conclusión de que *el silicio no moja al carbón*. Por lo tanto, ¿cómo es posible la infiltración de silicio en preformas carbonosas? Gracias a la reacción instantánea del silicio líquido con el carbón, cuyo producto es una fina capa de carburo de silicio sobre la que sí moja el silicio líquido. En este caso la energía libre de formación del SiC habrá de ser incluida en el balance de energías que da origen

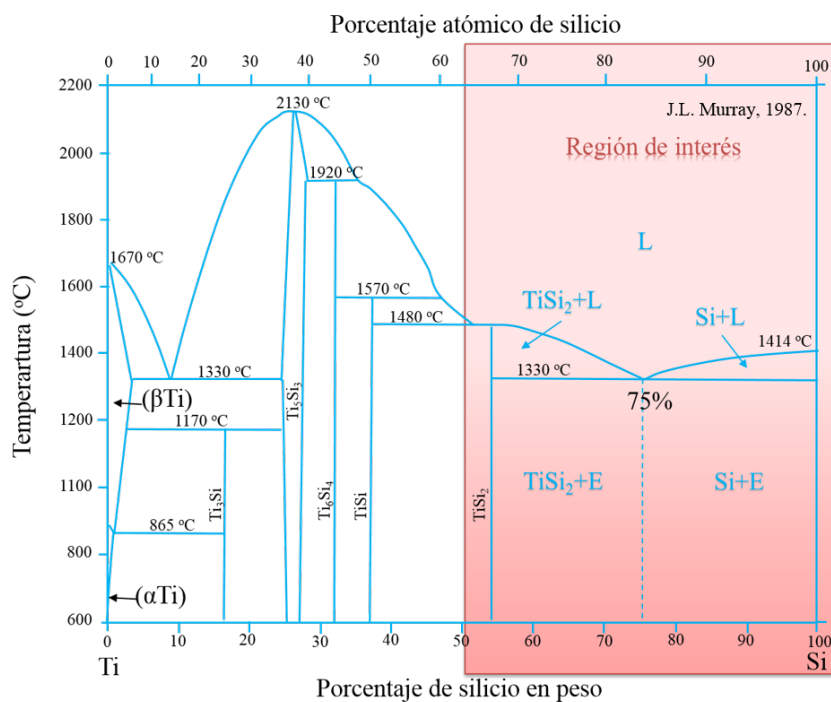
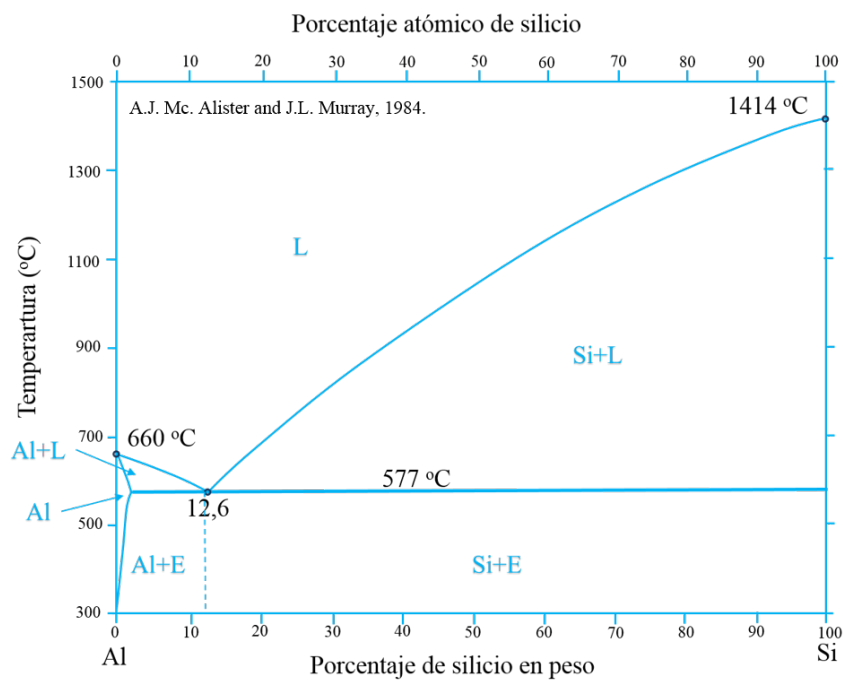
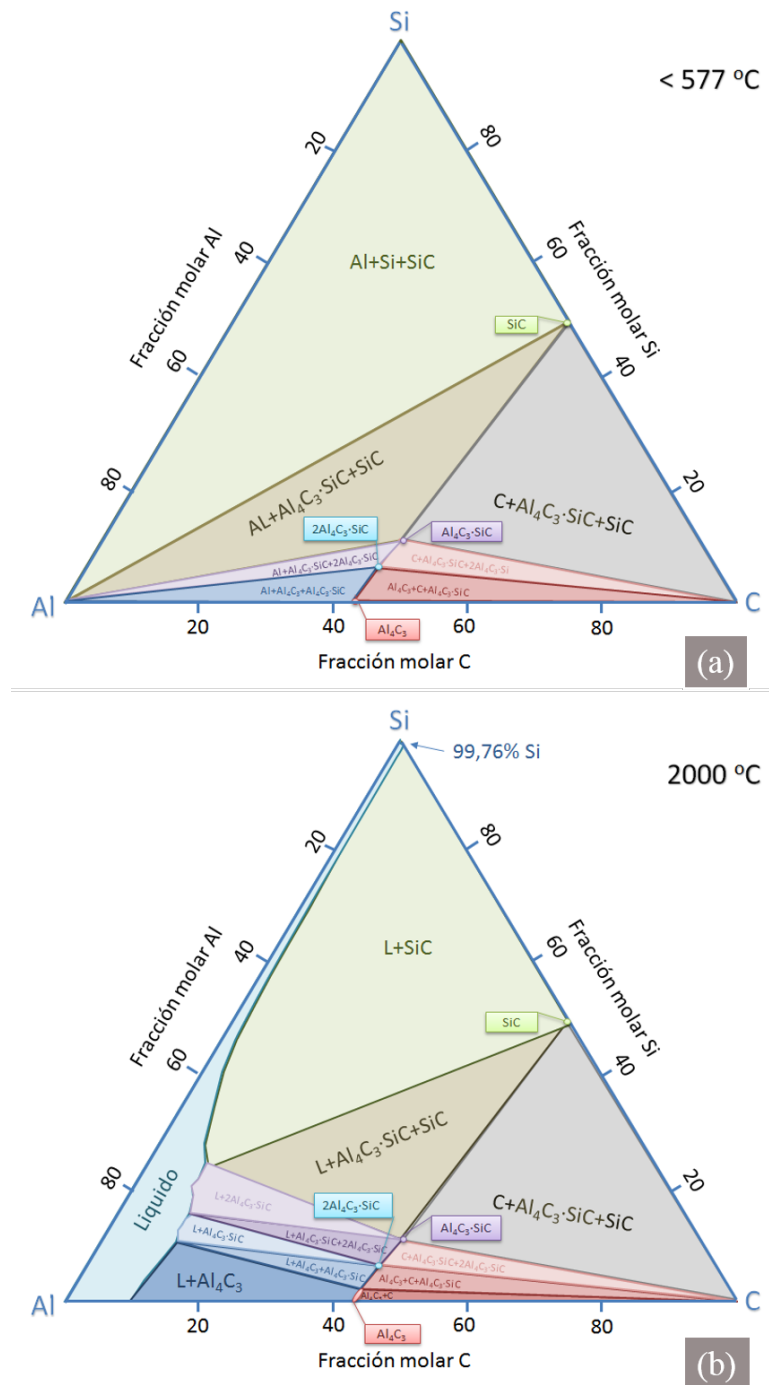
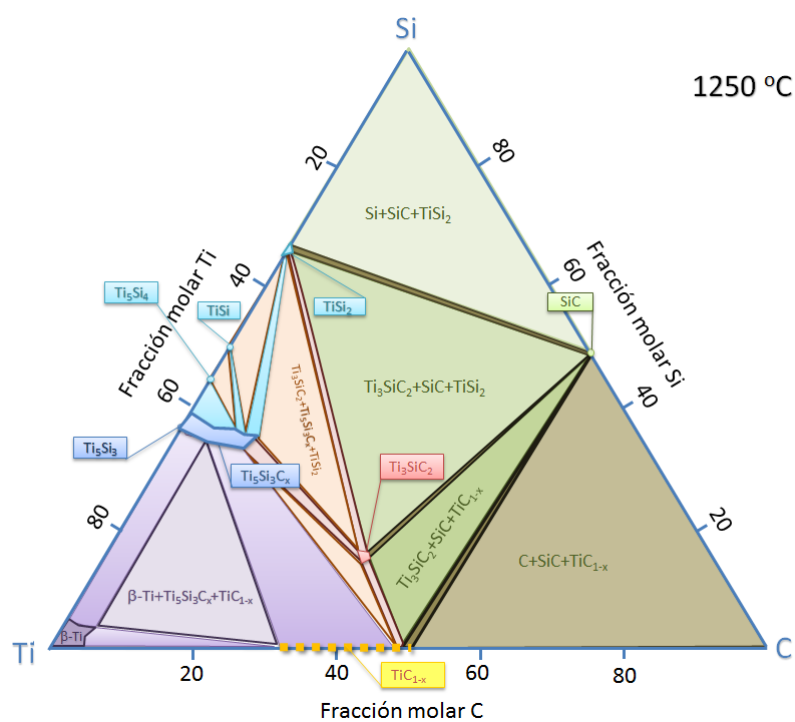


Figura 1.3.1: Diagramas de fase binarios del Si-Al y Si-Ti



- a) V. Raghavan “Al-C-Si (Aluminum-Carbon-Silicon)” Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 29 No. 4 2008. b) L.L. Oden and R.A. McCune, “Phase Equilibria in the Al-Si-C System”, Metall. Trans. A, 1987, 18, p 2005-2014

Figura 1.3.2: Diagramas de fase ternarios del sistema C/Si/Al.



W. J. J. Wakelkamp, F. J. J. van Loo & R. Metselaar. "Phase Relations in the Ti-Si-C System". Journal of the European Ceramic Socie O, 8 (1991) 135-139

Figura 1.3.3: Diagramas de fase ternario del sistema C/Si/Ti.

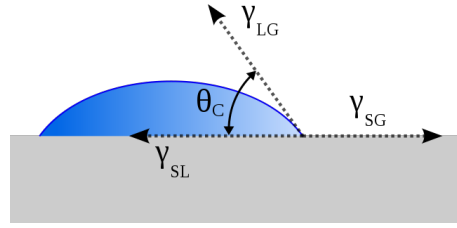


Figura 1.3.4: Ángulo de contacto.

a la ecuación de Young:

$$\gamma_{SG} = \Delta G_{SiC} + \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos \theta_C \quad (1.3.2)$$

En cualquier caso, la velocidad con la que una gota de silicio se extiende sobre una superficie de carbono, o lo que es lo mismo, el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio el ángulo de contacto entre el Si y el SiC , $\theta_C \sim 40^\circ$, será parejo al tiempo necesario para la formación del carburo de silicio en la línea triple, siendo esta reacción controlada por la disolución del carbón en el silicio líquido. En la gráfica de la figura 1.3.5 se muestra el paralelismo entre la evolución temporal del ángulo de contacto y el espesor de la capa de carbón disuelta, dada por la ecuación 1.3.3 (*Ver apéndice A*), aún sin llevar esta ningún término para ponderar la rugosidad de la superficie carbonosa, que aceleraría la disolución del carbón en el silicio líquido favoreciendo el mojado [23]

$$l(t) = \frac{C_e}{\rho_c} \sqrt{D(T) \cdot t} \quad (1.3.3)$$

De los diagramas de fases ternarios del sistema $Al/C/Si$ mostrados en la figura 1.3.2, es fácil intuir que el sistema, antes de alcanzar la composición de equilibrio deseada, es posible que pase por otros estados de equilibrio donde se

formen compuestos no tan deseados, como el carburo de aluminio, y otros compuestos ternarios, cuaternarios o mixtos con el carbono y el silicio, hecho que puede afectar significativamente al proceso de mojado, dado que el avance de la línea triple no sería sobre el carburo de silicio sino sobre el de aluminio por ejemplo[24]: Así como el silicio *no mojaría* al carbón si no fuera por la formación del carburo de SiC , el aluminio *no lo mojaría* tampoco si no fuera por la formación del carburo de aluminio.

Según la literatura sobre este tema, en el mejor de los casos, el aluminio alcanzará el ángulo de equilibrio después de veinte minutos como mínimo tras el fundido³, con valores que varían entre los 50° a 70° , dependiendo del sustrato carbonoso y la temperatura a la que se realice la experiencia. Nótese, que a diferencia de la formación del SiC , esta reacción no empieza cuando se alcanza la temperatura de fusión del metal, son necesarios unos $300^\circ C$ más para eliminar la capa de óxido que envuelve al aluminio [24]. Este escenario puede darse en cualquier momento a lo largo de cualquier punto del frente reactivo, donde, si a la temperatura dada la concentración de silicio cae por debajo de cierto umbral, será la formación del carburo de aluminio la que permita el avance del frente hasta que las concentraciones de las especies infiltrantes se reestablezca. Y no sólo eso, según los resultados publicados por Ferro y Derby [25], que estudiaron con detalle el proceso de mojado del aluminio puro y mezclas de este con silicio para distintas temperaturas sobre carburo de silicio mediante la misma técnica, *Sessile-Drop*, encontraron que parte de este se disolverá para precipitar como Al_4C_3 si la mezcla se encontraba por debajo de la composición eutéctica, y como SiC , igualada o superada esta. En su comparativa de las mezclas eutécticas con el aluminio puro, pasados 60 minutos, el ángulo de contacto baja de $\sim 70^\circ$ a 35° a $1000^\circ C$, y de $\sim 55^\circ$ a 25° a $1100^\circ C$, manteniéndose estos valo-

³Siendo *Sessile-Drop* la técnica empleada

res bajos si la concentración de silicio aumenta sensiblemente; composiciones hipereutécticas.

La cinética de ambos procesos determinará la velocidad de avance de la línea triple, que se observó mayor, cuando se tiene como producto el carburo de silicio[24, 25]. Sin embargo, según la gráfica de la figura 1.3.6, donde se representa la solubilidad del carbón tanto en silicio como en aluminio con respecto a la temperatura, se observa que, conforme aumenta la cantidad de aluminio en la mezcla infiltrante, la solubilidad del carbón en esta debe aumentar igualmente. Hecho que se vera reflejado de algún modo en la microestructura de los CERMETS obtenidos donde la concentración de aluminio en los poros sea alta, puesto que la baja solubilidad del silicio en el carbón es garante de la preservación de la microestructura de la preforma pirolizada.

Los efectos en la mojabilidad del silicio sobre su carburo cuando se añade pequeñas cantidades de titanio fueron estudiados por Yupko y Gnesin [26], concluyendo que el comportamiento es similar al del silicio puro para concentraciones bajas.

1.3.2. Efectos sobre la capilaridad.

El fenómeno de la capilaridad fue estudiado por primera vez por Jurin en 1718. Según la ecuación de Young-Laplace, la presión en el interior de una superficie esférica es siempre mayor que en el exterior:

$$\Delta p = -\gamma \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \quad (1.3.4)$$

Donde Δp es la diferencia de presiones fuera y dentro de la esfera, γ la tensión superficial⁴ y \hat{n} es el vector unitario normal que apunta hacia afuera de la superficie.

Para un capilar, la curvatura del menisco corresponde aproximadamente a la de un casquete esférico, dirigiéndose la sobrepresión hacia el centro del mismo, particularizándose de este modo la ecuación anterior:

$$\Delta p = \gamma \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \cdot 1) \right] = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma}{R} \cdot \cos \theta_c \quad (1.3.5)$$

donde el sentido de \hat{n} se tomó idéntico al de la sobrepresión, la misma que hará que el líquido alcance una cierta altura h si moja:

$$h = \frac{2\gamma}{g \cdot \rho \cdot R} \cdot \cos \theta_c \quad (1.3.6)$$

Esta última expresión se conoce como **Ley de Jurin**, donde g es la aceleración de la gravedad y ρ la densidad del líquido.

Así, cuando el extremo de un capilar se sumerge en un líquido y moja, este subirá por su interior hasta alcanzar la altura dada por la expresión anterior, formando el menisco una superficie cóncava. En el caso de que no moje, la superficie resultante será convexa quedando por debajo del nivel de superficie del líquido (*Ver figura 1.3.7*)

Existen dos maneras de interpretar el flujo o caudal por unidad de área de un líquido⁵, ϕ , en el interior de un capilar: dependiendo de si es conocida la permeabilidad del medio o no. En el caso afirmativo, según la Ley de Darcy, para

⁴La tensión superficial de un líquido es la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie en una unidad de área.

⁵ $\phi = Q/A$, donde Q es el caudal que se mide en $m^3 \cdot s^{-1}$ y A es el área que lo atraviesa medida en m^2

un medio poroso isotrópico, en base a la conservación del momento, se tiene la siguiente ecuación fenomenológica:

$$\vec{\phi} = \frac{k}{\eta} \left(\vec{\nabla} \cdot P - \rho \cdot \vec{g} \right) \quad (1.3.7)$$

Siendo k la permeabilidad del medio, η la viscosidad del fluido, $\vec{\nabla} \cdot P$ el vector gradiente de presiones, ρ la densidad del fluido y \vec{g} la aceleración de la gravedad. Ecuación que puede ser rescrita como:

$$\phi = \frac{k}{\eta} \left(\frac{\Delta P}{h} - \rho \cdot g \right)$$

donde h es la altura de infiltración para cualquier tiempo. Expresando el flujo como $\phi = A \cdot dh/dt$, resulta:

$$A \cdot h \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{k}{\eta} (\Delta P - \rho \cdot g \cdot h) \quad (1.3.8)$$

En el caso de que la permeabilidad sea desconocida, limitando el caso al régimen laminar, el modelo dinámico de la capilaridad es expresado por la Ley de Hagen-Poiseuille, donde el flujo viene dado en función del radio del capilar r (*Ver apéndice B*):

$$\phi = \int \vec{v} \cdot \hat{n} \cdot dS = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{|\Delta p|}{h} \quad (1.3.9)$$

Combinando ésta expresión con la ecuación 1.3.5, se tiene

$$\phi = \frac{\pi r^4}{8\eta h} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r} \cdot \cos \theta_c - g \cdot \rho \cdot h \right) \quad (1.3.10)$$

Para el caso de una infiltración reactiva como es el caso, si para el estudio di-

námico de la misma usamos la ecuación 1.3.8 habrá que conocer cómo cambia la permeabilidad del medio en función del tiempo, o en el caso de la ecuación 1.3.10 como cambia el radio del capilar con el tiempo. Para este ultimo caso Washburn[27] propuso la siguiente interpretación de esta última ecuación:

$$h \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{C}{8\eta} \cdot \left(\frac{2\gamma}{r(t)} \cdot \cos \theta_c - g \cdot \rho \cdot h \right) r^2(t) \quad (1.3.11)$$

Donde C es la tortuosidad. Nótese que las ecuaciones 1.3.8 y 1.3.11 representan descripciones físicas distintas de un mismo fenómeno pero matemáticamente equivalentes:

$$\Delta P \Leftrightarrow \frac{2\gamma}{r(t)} \cdot \cos \theta_c$$

$$k \Leftrightarrow \frac{C}{8} \cdot r^2(t)$$

Luego, independientemente de si para el estudio de la infiltración reactiva se toma una u otra, queda por determinar como cambiará a lo largo del tiempo el diámetro medio de los capilares, para lo cual habrá que atender a los mecanismos de crecimiento de la capa de SiC.

1.3.2.1. Mecanismos de crecimiento de la capa de carburo de silicio.

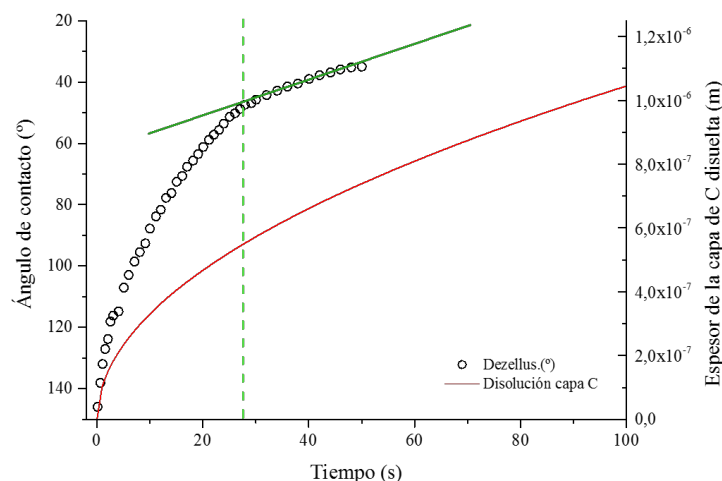
Una vez formada la capa de carburo que permite el mojado del silicio, cuyo origen, como aseguran autores como Zollfrank y Sieber [28], Quian y colaboradores [29] o Kumar y colaboradores [30], no solo está constreñido a la interacción líquido-sólido, sino que según las condiciones del proceso, puede comenzar con los vapores de silicio en equilibrio con el líquido a la temperatura de

infiltración⁶, solo queda determinar cuales son los mecanismos que controlan su crecimiento, crucial para modelar el proceso de infiltración.

Como se observa en las imágenes de la figura 1.3.8, la capa de SiC que resulta de la reacción tiene dos morfologías bien diferenciadas, una nanométrica y otra micrométrica, cuya distribución no es aleatoria. Los granos nanométricos siempre se encuentran sobre el carbón remanente, y allí donde no queda carbón, puede hallarse entre los granos micrométricos y bien facetados de SiC , hallándose estos últimos siempre sobre la capa nanométrica que los separa del carbón o dispersos en el silicio como granos sueltos o formando agregados. Ambas morfologías se encuentran allá donde el silicio líquido haya reaccionado con cualquier sustrato carbonoso. Favre y colaboradores [31] tras sus experimentos que denominó como *Direct Siliconizing*, aseguran que tras media hora de reacción, el espesor de la capa nanométrica deja de crecer, alcanzando un espesor promedio de $10\ \mu m$ ⁷; nótese que según el estudio, una vez que el silicio líquido se depositó sobre la superficie de carbón, en tan solo cinco minutos alcanza los $4\ \mu m$ de espesor. Así los granos micrométricos y bien facetados que conforman el grueso de la capa de SiC , separados del carbón por una capa nanométrica, solo pueden crecer gracias a dos mecanismos: disolución-precipitación o difusión.

⁶Qian y col.[29] sostienen que es posible que dicha capa primigenia de SiC se forme por infiltración gaseosa; al fundirse el silicio, los vapores de éste y el gas de SiO formado a partir de pequeñísimas cantidades de oxígeno remanentes en el sistema, reaccionan violentamente con el carbón, dando lugar a una capa policristalina de SiC porosa

⁷Numerosos autores que han realizado infiltraciones reactivas en distintas preformas han encontrado similares valores [32][28][33]



Teniendo en cuenta que en la ecuación 1.3.3 no hay ningún término para ponderar la rugosidad de la superficie carbonosa, obsérvese el paralelismo entre la evolución del ángulo de contacto a 1430°C y la disolución de la capa de carbón. La línea verde divide la evolución del ángulo de contacto que es controlada por el proceso de disolución del carbón de la que no, cuya abrupta transición según Dezellus [21] se debe al cambio de la microestructura en la capa de SiC. Según los resultados del análisis térmico diferencial de Pampuch y colaboradores [34] para la reacción de formación del SiC, el incremento de temperatura asociado son unos 500 °C. Teniendo en cuenta la temperatura de fusión del silicio, la temperatura local allá donde se disuelva el carbón andará por los 2000°. Temperatura que ha sido usada tanto para determinar la solubilidad del carbón en el silicio líquido mediante la ecuación A.0.3, como para determinar el coeficiente de difusión del carbón en el mismo con la ecuación A.0.4, requeridas para calcular el tiempo que tardará en formarse ciertos espesores según la ecuación 1.3.3. Nótese que estando la ecuación A.0.4 expresada en fracción molar, la grafica correspondería al carbon disuelto en 100g de Si.

Figura 1.3.5: Ángulo de contacto y disolución de la capa de carbón en función del tiempo.

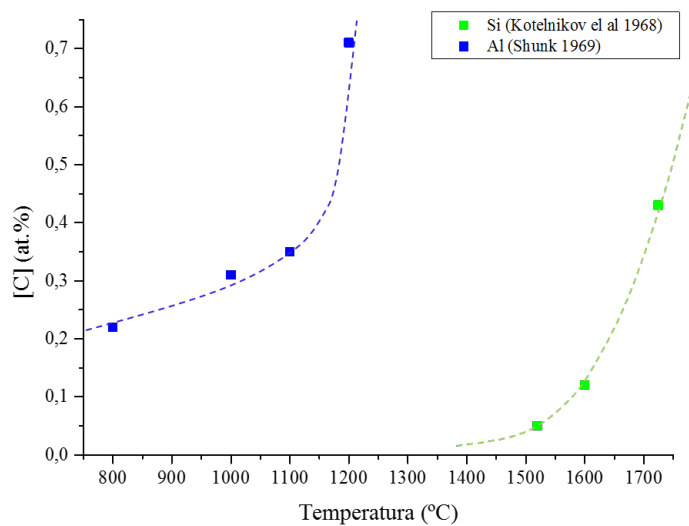


Figura 1.3.6: Solubilidad del carbón en aluminio y silicio.

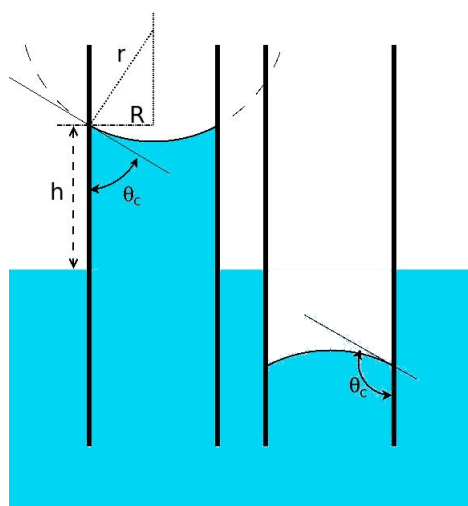
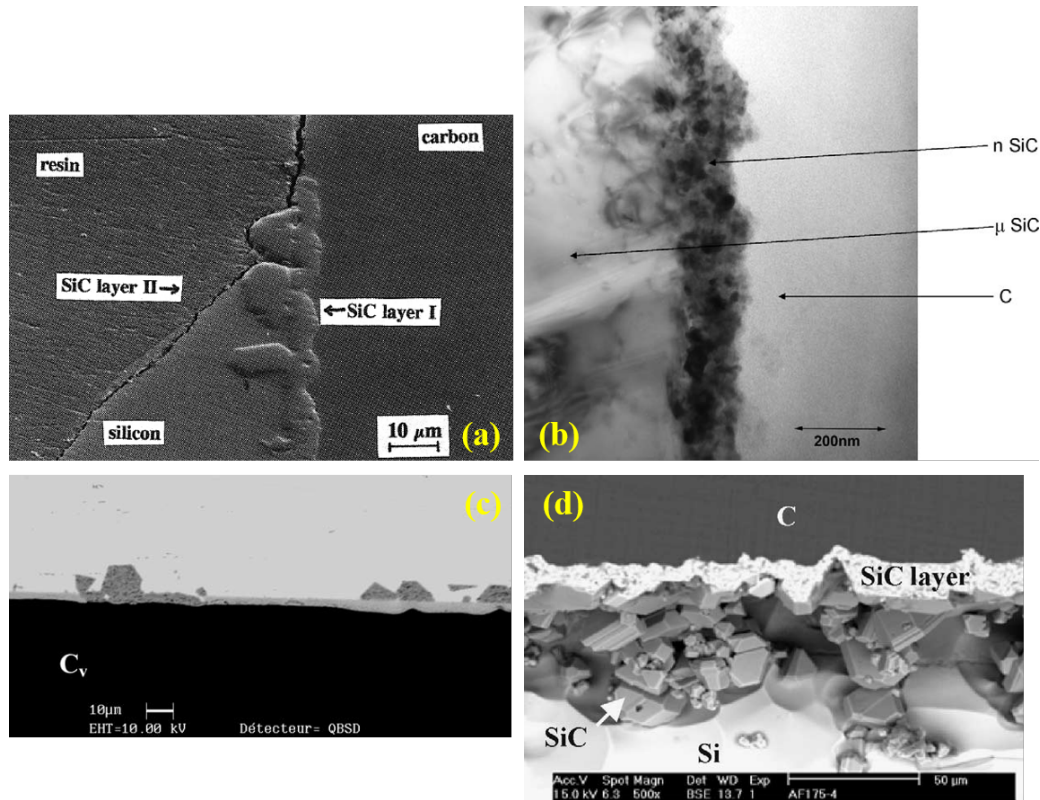


Figura 1.3.7: Ángulo de mojado (θ_c) en un capilar.

Pampuch y colaboradores [34, 35] fueron los primeros en sostener como mecanismo que controla el crecimiento de la capa de SiC el proceso de solución-precipitación, relacionando el crecimiento de los granos facetados de tamaño micrométrico a partir del detrimento de otros reduciendo su tamaño a la escala nanométrica. Este proceso conocido como maduración de Ostwald [36] justificaría las formas redondeadas de estos últimos al estar parcialmente disueltos, así como la aparición de cristales de SiC facetados aislados en el silicio. Otros autores como Yet-Mig Chiang y colaboradores [40], ven en la dependencia lineal de la velocidad de reacción respecto de la solubilidad del carbón con la temperatura un argumento consistente con el mecanismo de solución-precipitación, donde al igual que Pampuch, las fuentes serían los granos nanométricos y los sumideros los granos micrométricos facetados. Pero a diferencia de este, creen que la aparición de los cristales facetados aislados en el silicio, se debe al desajuste de volúmenes entre la fase primigenia de carbón y la del producto, dado el mayor volumen de esta última. De manera que las tensiones generadas al tener que acomodar en el mismo espacio mayor volumen provocarían la expulsión de cristales de SiC fuera de este.

Li y Hausner [19, 20] sostienen igualmente que el tipo de nucleación tanto de los granos micrométricos y facetados que forman la capa discontinua sobre la continua y nanométrica, así como los que se hayan aislados en el silicio es homogénea, pero aseguran que su crecimiento es independiente del tiempo de reacción al que ha dado lugar la capa continua pegada al sustrato carbonoso, dado que su espesor no aumenta a pesar de lo mucho que se intente alargar dicho periodo. Consideran que se han formado por la saturación del carbono en el silicio durante el enfriamiento, siendo su repercusión en el proceso de infiltración irrelevante. No siendo así el crecimiento de la capa nanométrica, que creen controlado por difusión. Esta reacción propia de estado sólido, fue propuesta por primera vez



(a) Imagen SEM de la interfaz silicio/carbon-vitreo en la frontera de las tres fases (*Li and Hausner 1995*). (b) Imagen TEM de mas capas de SiC que separan el Si del carbón-amorfo (*Orlova 2010*). (c) Imagen SEM modo BSE de la interfaz silicio/carbon-vitreo en los primeros estadios del mojado (*Dezellus 2005*). (d) Imagen SEM de las capas de SiC que separan el Si del carbon-vitreo tras un largo periodo de reacción (*Favre 2002*).

Figura 1.3.8: Imágenes de la reacción entre el silicio líquido y el carbón.

como mecanismo de crecimiento de los granos micrométricos de SiC por Fitzer y Gadow [41]. Así, tras una primera etapa que da lugar a la formación de la capa policristalina de SiC de tamaño de grano submicrométrico, que a diferencia de Pampuch y defensores sostienen, tiene lugar mediante nucleación heterogénea, comenzará una segunda etapa donde los procesos de difusión gobernarán el crecimiento de los granos de SiC micrométricos.

Hasta la fecha, tampoco ha habido consenso a la hora de establecer cuales son los átomos que difunden a menor ritmo a través del SiC , los de carbono o los de silicio. J. D. Hong y colaboradores [42] calcularon los coeficientes de difusión del silicio y del carbono a través del SiC , siendo el del segundo unas cien veces superior al del primero. Estos datos parecen refutar que el crecimiento de los granos de SiC en la interfaz SiC/Si se deba a la difusión del carbono a través del carburo y el ritmo de crecimiento lo marcará la difusión de Si a su través.

Si el proceso es controlado por solución-precipitación o maduración de Ostwald, según Lifshitz y Slyzov[43] el radio medio de las partículas crecería según:

$$\langle R \rangle^3 - \langle R \rangle_0^3 = \frac{8\gamma c_\infty v^2 D}{9RT} \cdot t \quad (1.3.12)$$

Donde $\langle R \rangle$ es el radio medio de las partículas, γ su tensión superficial, c_∞ la solubilidad del material de la misma, v volumen molar del material que las componen, D su coeficiente de difusión del material de la partícula, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y t el tiempo.

Si el proceso es controlado por difusión, el crecimiento de capa de SiC que se formó espontáneamente por precipitación sobre el carbón estará controlado por la difusión de silicio a través de ella. Así, si m_{SiC} es la masa de carburo que se

formará durante cierto periodo de tiempo t :

$$\frac{dm_{SiC}}{dt} = \rho A \frac{dl}{dt} \quad (1.3.13)$$

donde ρ es la densidad del SiC , A es la superficie de la interfase y l el espesor de la capa de carburo. Nótese que la expresión propuesta por Nerst-Noyes-Whitney para calcular la velocidad de disolución⁸, es igualmente válida para expresar la velocidad de formación del SiC en términos del coeficiente de difusión del silicio a su través:

$$\frac{dm_{SiC}}{dt} = \frac{D(T) \cdot A}{l(t)} (C_{Si,L} - C_{Si,I}) \quad (1.3.14)$$

donde esta vez $D(T) = D_0 e^{-E/4RT}$ es el coeficiente de difusión del silicio a través del SiC ⁹, $l(t)$ el espesor de la capa de SiC , $C_{Si,L}$ y $C_{Si,I}$ son las concentraciones de Si en el líquido y en la interfase SiC/C , respectivamente. Tomando como nula a esta última, e igualando ambas ecuaciones, 1.3.13 y 1.3.14:

$$l \frac{dl}{dt} = \frac{D(T)}{\rho} C_{Si,L}$$

Integrando:

$$l(t) = \sqrt{\frac{2D(T)}{\rho} \cdot C_{Si,L} \cdot t}$$

Esta expresión obtenida por Kumar[30], Gern[44] la escribió como:

$$l(t) = \sqrt{2D(T) \cdot \frac{M_C}{M_{Si}} \cdot \frac{\rho_{Si}}{\rho_C} \cdot t}$$

⁸ Ver apéndice A

⁹ $E = 132 \text{ kJ/mol}$ y $D = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

donde M_x son las masas atómicas y ρ_x las densidades del Si y del C .

De todos los experimentos hallados en la bibliográfica, cuyo propósito entre otros es determinar cual es el modelo de crecimiento a insertar en la ecuación de Washburn, a fin de ajustar los tiempos de infiltración, el más fino hasta la fecha ha sido el realizado por Kumar y colaboradores [30]. Ellos a fin de evitar cualquier reacción previa entre el silicio y el carbón, aislan la preformas carbonosa del silicio líquido y sus vapores en equilibrio hasta el instante justo de ser sumergidas a la temperatura de infiltración deseada. Kumar distingue entre dos tipos de capilares, finos y gruesos, según sea el peso que tenga en cada uno el término viscoso de la ecuación de Washbourn, de manera que, en el periodo inicial de la infiltración, el líquido alcanzará mayor altura en el interior de los capilares gruesos que en los finos, siendo éstos últimos los que controlen la velocidad de infiltración, dado que el arrastre por las fuerzas viscosas en ellos es mucho mayor. Así tomando r_1 como el radio efectivo de los capilares gruesos y r_2 para aquellos donde el peso del término viscoso predomine, la ecuación de Washburn se reescribe como:

$$\frac{8\eta}{C \cdot r_2^2(t)} \cdot \frac{hdh}{dt} = \frac{2\gamma}{r_1(t)} \cdot \cos \theta_c - g \cdot \rho \cdot h \quad (1.3.15)$$

donde r_1 substituye al radio en el término de la presión capilar y r_2 en el término de la fuerza viscosa. Para ambos casos, opta por considerar el proceso de crecimiento controlado por difusión para el estudio de la infiltración con silicio:

$$r_i(t) = r_{i,0} - l(t) = r_{i,0} - \sqrt{\frac{2D(T)}{\rho} \cdot C_{Si,L} \cdot t}; \quad i = 1 \text{ ó } 2 \quad (1.3.16)$$

Tomando los radios iniciales, $r_{2,0}$, como el radio medio de los poros para el término viscoso, y $r_{1,0}$ como aquel calculado a partir de la ley de Jurin, a la altura

para la cual se produce el balance entre las “fuerzas capilares” y gravitatorias, h_∞ :

$$r_{1,0} = \frac{2\gamma \cos \theta}{g \cdot \rho \cdot h_\infty} \quad (1.3.17)$$

Nótese que el valor de $r_{1,0}$ es independiente del líquido infiltrante, solo depende de las características del medio poroso.

Si bien este modelo contempla que los capilares de menor diámetro serán los que se cierren primero, no considera que el estrechamiento del capilar varia con la longitud; este comenzará a estrechase antes por la base de la muestra. No obstante como puede observarse en la figura 1.3.9 el modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales donde el valor de M esta referido a

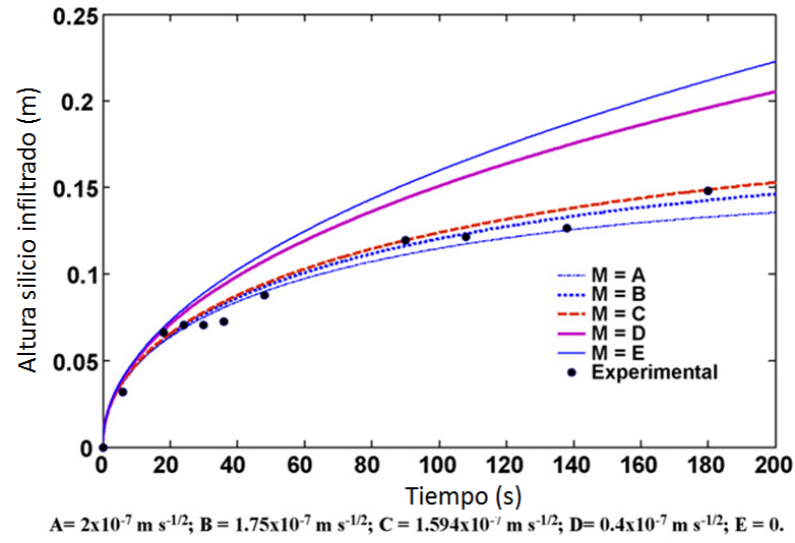
$$M = \sqrt{\frac{2D(T)}{\rho} \cdot C_{Si,L}}$$

siendo el que más se ajusta a los resultados experimentales $1,75 \times 10^{-7} \text{m} \cdot \text{s}^{-1/2}$. Valor que pertenece al rango de valores validos que aparecen en la literatura[30].

1.3.2.2. Tensión superficial y viscosidad.

Tanto las tensiones superficiales como la viscosidad del liquido dependerán de las proporciones de la mezcla infiltrante. Según se detalla en el *apéndice C*, la tensión superficial tanto para la mezcla Si/Al , como para la mezcla Si/Ti vendrá dada por la expresión:

$$\gamma = \gamma_1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{R \cdot T}{A_1} \cdot \ln f_1 \quad (1.3.18)$$



En la gráfica se muestran los resultados de resolver numericamente la ecuación 1.3.15 por el método de Runge Kutta, donde se ha tomado como ángulo de contacto $\theta_c = 22^\circ$. Recuerdese que el valor de este para el carbon vitrificado era $\theta_c \sim 40^\circ$, pero su valor dependia de la rugosidad, pudiendo reducirse conforme aumenta esta.

Figura 1.3.9: Altura del silicio infiltrante en función del tiempo.

Donde γ_1 la tensión superficial del silicio puro, R es la constante de los gases, T la temperatura, A_1 el area molar o superficie que ocupan los atomos de silico en la superfice divisora entre los elementos que componen la mezcla y f_1 el factor de actividad del silico, cuyo valor dependerá de si la mezcla la forma éste con el aluminio o con el titanio.

Asi mismo la viscosidad de una solucion binara según se detalla en el *Apendice D* viene dada por la ecuación:

$$\eta_{\frac{1}{2}} = \frac{\chi_1\eta_2 + \chi_2\eta_2}{1 + \eta_E} \quad (1.3.19)$$

donde χ_i son las fracciones molares de los elementos que la componen, η_i la viscosidad del elemento puro y η_E es la desviacion respecto a la solución ideal debida a las interacciones entre sus componentes.

1.3.3. Propiedades mecánicas.

Según L.S. Sigl y colaboradores [45], la adicción de una fase metálica a un material cerámico, incrementará la tenacidad y la ductilidad respecto a la de este, mientras se conserva gran parte de la dureza y resistencia del mismo. Los mecanismos que convierten al cerámico en un material menos frágil, aumentando el trabajo necesario para que las grietas se propagen gracias a la fase metálica, seria la alta deformación plástica del metal, las decohesiones entre la fase cerámica y metalica, y la fractura del ceramico en la vecindades de las inclusiones metálicas. Tambien podría ayudar las tensiones residuales generadas en el enfriamiento debida a la diferencia entre los coeficientes de dilatación, donde la fase cerámica estaría en compresión.

No son muchos los materiales biomorficos con una fase metálica a los que se le haya practicado un estudio de sus propiedades mecánicas, Wilkes y colaboradores[46], estudiaron algunas propiedades mecánicas de bioSiCp¹⁰ reinfiltrado con una mezcla de $Al/Si/Mg$, presentando en general una resistencia mecánica inferior a la del bioSiC de igual precursor por dos razones: las aleaciones de aluminio presentan una resistencia mecanica inferior a la del silicio, y como para obtener el bioSiCp el silicio es eliminado mediante ataque químico, el ácido empleado puede dañar la matriz cerámica.

En la tesis del Dr. Sepulveda se realizaron ensayos de deformación en compresión a muestras en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ obtenidas mediante infiltración reactiva a partir de preformas carbonosas de madera de haya (Ver figura 1.3.10)[3], resultado sus valores a temperatura ambiente entre los obtenidos para el bioSiC y bioSiCp para esta madera, apuntando el peso específico de la fase que queda retenida en los poros como causa de la variacion en la respuesta a los ensayos de compresión, resultado mejores los resultados obteniendos para la combinacion $Si/TiSi_2$, que para la Si/Al ; sin duda el intermetálico resulta menos dúctil que el aluminio. En los ensayos realizados a mayor temperatura, todos los resultados excepto para el sistema con alumino, converge a los del bioSiCp, asi pues si la resistencia mecánica solo depende de la cantidad de SiC presente a altas temperaturas, pero en el sistema con alumino, por encima de la temperatura del eutéctico que forma con el silicio, habrá la suficiente masa de Si/Al en estado líquido para que actue a modo de lubricante entre los granos de SiC , mermando las propiedades mecánicas.

¹⁰BioSiC poroso

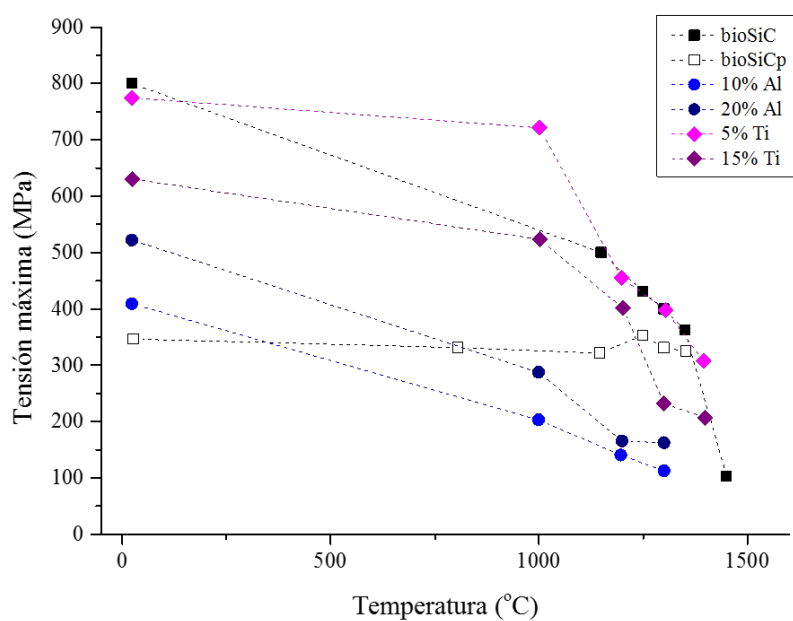


Figura 1.3.10: Ensayos en compresión de bioSiC y bioSiCp a partir de madera de haya, así como CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ obtenidos de la misma madera.

Capítulo 2

Del proceso de fabricación.

2.1. Introducción.

En este capítulo se detallan los pasos seguidos para lograr la infiltración con éxito de preformas pirolizadas de MDF con distintas mezclas de silicio-aluminio y silicio-titanio, para obtener CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$, donde el carburo de silicio replique la estructura del precursor y los poros queden rellenos con las proporciones deseadas de silicio y aluminio, o silicio y disiliciuro de titanio, respectivamente.

Serán dos las variables a controlar durante el proceso para cada composición, la temperatura de *plateau* y el tiempo de residencia en el mismo. La primera, según los diagramas de fases binarios de ambos sistemas, dependerá de las proporciones de Si/Al y Si/Ti que formen la mezcla infiltrante en algunos casos, y en otros, de las proporciones que resten en los poros tras la conversión del carbón en carburo. La segunda dependerá del tiempo que tarde la muestra en ser infiltrada por completo, más el tiempo que tarde la conversión de la mayor parte

del carbón en carburo de silicio. Pero el primer paso será, en cualquier caso, el cálculo de las proporciones que formen la mezcla infiltrante.

2.2. Proporciones de la mezcla infiltrante.

La cantidad de silicio en la mezcla no será suficiente con la estequiométrica de la reacción 2.2.1, tanto en el caso de querer muestras con los poros completamente rellenos de aluminio como de disiliciuro de titanio tras la formación del SiC . Si bien esta necesidad es obvia en el segundo caso, no lo es tanto en el primero. A priori sería posible rellenar los poros únicamente con Al , pero el principio de Le Chatelier¹ exige la presencia de una concentración mínima de silicio para evitar la formación del carburo de aluminio: Según Jae-Chul Lee y colaboradores [47, 48] dicha concentración de silicio ha de ser al menos del 1 % atómico en fase sólida y del 7 % atómica en fase líquida.



En cualquier caso lo primero a tener presente para el cálculo de las proporciones de silicio y el metal que lo acompaña, es que tras la formación del carburo de silicio la porosidad de la muestra será distinta a la de la preforma de carbono. Esto es, según la ecuación estequiométrica 2.2.1, la relación de masas será:

$$m_{Si} = \frac{P_{Si}}{P_C} \cdot m_C \quad (2.2.2)$$

¹ “Si un sistema químico en equilibrio experimenta un cambio en la concentración, temperatura, volumen, o la presión parcial, entonces el equilibrio se desplaza para contrarrestar el cambio impuesto”

$$m_{SiC} = \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C}\right) m_C \quad (2.2.3)$$

Luego el volumen que ocupe el carburo de silicio tras la reacción sera:

$$V_{SiC} = \frac{m_{SiC}}{\rho_{SiC}} = \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C}\right) \frac{m_C}{\rho_{SiC}} = \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C}\right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}}\right) V_C \quad (2.2.4)$$

Admitiendo que la transformación de la estructura de carbono en carburo de silicio tiene lugar a volumen total constante, esto es, el volumen de la muestra permanece constante durante la reacción, el incremento de volumen que implica dicha transformación se acomodará internamente, resultando en una disminución de la porosidad. Así, si el volumen que ocupa el carbón en la preforma pirolizada V_C , es la diferencia en entre el volumen que ocupa la preforma V_0 y su volumen de poros V_p :

$$V_C = V_0 - V_p = (1 - p) \cdot V_0 \quad (2.2.5)$$

donde $V_p = pV_0$, siendo p la porosidad de la preforma carbonosa. Despejando V_0 en función de la densidad de carbón se tiene:

$$V_0 = \frac{m_C}{(1 - p) \rho_C} \quad (2.2.6)$$

Si el volumen de la muestra no ha cambiado, tras la infiltración:

$$V_0 = \frac{m_{SiC}}{(1 - p') \rho_{SiC}} \quad (2.2.7)$$

donde p' es la porosidad tras la formación del SiC . Igualando las expresiones

2.2.6 y 2.2.7 y sustituyendo en 2.2.4, se obtiene la expresión para p' :

$$p' = 1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C}\right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}}\right) (1 - p) \quad (2.2.8)$$

El volumen de poros que resta tras la infiltración, a rellenar con Si/Al o $Si/TiSi_2$ será:

$$V_{p'} = p' \cdot V_o = \left[1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C}\right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}}\right) (1 - p)\right] \cdot V_o \quad (2.2.9)$$

Considerando que el silicio, tanto con el titanio como con el aluminio, son completamente solubles en estado líquido y completamente insolubles en estado sólido, que la solubilidad en estado sólido de estos metales en el SiC es despreciable y que no hay pérdida de masa durante la reacción, la masa que cabe en los poros será la suma de las masas y el volumen la suma de los volúmenes, luego la densidad de la mezcla contenida en los poros sera:

$$\rho' = \frac{m_{Si,p'} + m_{Me}}{V_{Si} + V_{Me}} = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{(1 - x)\rho_{Me} + x\rho_{Si}}$$

donde $m_{Si,p'}$ y m_{Me} son las masas de silicio y la del metal con el que forma la mezcla, siendo x la fracción en peso de esta última:

$$x = \frac{m_{Me}}{m_{Si,p'} + m_{Me}} \quad (2.2.10)$$

Luego la masa mínima para rellenar los poros sera:

$$m_{p'} = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{(1 - x)\rho_{Me} + x\rho_{Si}} \cdot V_{p'}$$

En el caso, de desear realizar la infiltración con un exceso de volumen α , a fin de asegurar que resta suficiente líquido para rellenar los poros, la expresión anterior quedaría:

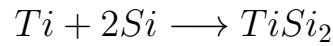
$$m_{p'} = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{(1-x)\rho_{Me} + x\rho_{Si}} \cdot (1+\alpha)V_{p'}$$

Por lo tanto, en principio, las masas de silicio y metal con el que forme la mezcla necesarias para rellenar los poros serían:

$$m_{Si,p'} = (1-x)m_{p'}$$

$$m_{Me} = xm_{p'}$$

A la hora de calcular las cantidades de silicio totales, suma de la masa estequiométrica para la conversión del carbono en SiC y la necesaria para rellenar los poros, hay que distinguir si se usa aluminio o titanio, puesto que, en este último caso hay que tener presente la formación del compuesto $TiSi_2$:



Siendo su relación de masas:

$$m_{Ti.SiTi_2} = \frac{P_{Ti}}{P_{Ti} + 2P_{Si}} \cdot m_{TiSi_2}$$

$$m_{Si.SiTi_2} = \frac{2P_{Si}}{P_{Ti} + 2P_{Si}} \cdot m_{TiSi_2}$$

Luego las proporciones para dichos sistemas vendrán dadas por las siguientes expresiones:

SiC/Si/Al:

$$m_{Si} = \frac{P_{Si}}{P_C} \cdot m_C + \frac{(1-x) \cdot \rho_{Al} \rho_{Si} \cdot (1+\alpha)}{(1-x) \rho_{Al} + x \rho_{Si}} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C} \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}} \right) (1-p) \right] \cdot V_o$$

$$m_{Al} = \frac{x \cdot \rho_{Al} \rho_{Si} \cdot (1+\alpha)}{(1-x) \rho_{Al} + x \rho_{Si}} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C} \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}} \right) (1-p) \right] \cdot V_o$$

SiC/Si/TiSi₂:

$$m_{Si} = \frac{P_{Si}}{P_C} \cdot m_C + \left[(1-x) + \frac{2P_{Si}}{P_{Ti} + 2P_{Si}} \right] \cdot \left[\frac{\rho_{TiSi_2} \rho_{Si} (1+\alpha)}{(1-x) \rho_{TiSi_2} + x \rho_{Si}} \right] \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C} \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}} \right) (1-p) \right] \cdot V_o$$

$$m_{Ti} = \frac{P_{Ti}}{P_{Ti} + 2P_{Si}} \cdot \frac{x \cdot \rho_{TiSi_2} \rho_{Si} (1+\alpha)}{(1-x) \rho_{TiSi_2} + x \rho_{Si}} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{P_{Si}}{P_C} \right) \left(\frac{\rho_C}{\rho_{SiC}} \right) (1-p) \right] \cdot V_o$$

Con estas ecuaciones es posible calcular las cantidades de *Si/Al* o *Si/Ti* totales necesarias para la formación de estos CERMETS, a partir las proporciones en peso de *Al* y *TiSi₂* que se deseen ocupen la porosidad que tras de si deje la transformación del carbón en carburo de silicio; en lo sucesivo las muestras infiltradas se conocerán y serán nominadas por dichas proporciones de *Al* o *TiSi₂* en peso que ocupen en sus poros. Asi conocidas las proporciones de la mezcla infiltrante solo queda escoger debidamente la temperatura y tiempos de infiltración.

2.3. Elección de la temperatura y tiempos de infiltración.

Al observar los diagramas de fases binarios de ambos sistemas (Ver figura 1.3.1), se entiende que la temperatura de infiltración será aquella que supere en unos

pocos grados la temperatura de *liquidus* para la composición de la mezcla infiltrante dada; cuantos más grados la separen de la línea de *liquidus* menos viscoso será el fundido². No obstante, según el diagrama de fases binario del sistema *Si/Al*, conforme disminuya la proporción de Si en la mezcla al ir precipitando el carbón como carburo, la diferencia entre la temperatura de infiltración y la temperatura de *liquidus* será cada vez mayor, hasta que se alcance, una vez consumido todo el carbón, las proporciones de silicio y aluminio que se desean en los poros. Sin embargo en la región del diagrama de fases binario *Si/Ti* de interés, la diferencia entre la temperatura de infiltración y la de *liquidus* una vez se haya transformado todo el carbón puede disminuir si la concentración de $TiSi_2$ en los poros es lo suficientemente alta. Luego para elegir la temperatura de infiltración en éste sistema, habrá de ser tenida en cuenta igualmente la temperatura de *liquidus* para la mezcla final en los poros.

Los tiempos de procesamiento dependerán de lo que tarde el líquido en rellenar la muestra, más el tiempo que tarde el carbón en transformarse en carburo. Según los estudios realizados sobre preformas carbonosas porosas infiltradas con Si únicamente, aquello sucede en unos pocos segundos[49], mientras que el proceso completo tomará en torno a la hora[50]. La adición de un tercer elemento, como ya se apuntó, puede alterar los resultados.

2.4. Montaje experimental y preparación de muestras.

En la imagen de la figura 2.4.1 se muestra el equipo donde se ha realizado las infiltraciones. Su montaje se ha realizado conforme al esquema del usado para

²Ver apéndice D

la obtención de bioSiC©(Ver figura 1.2.1).

El primer paso consistió en cortar las muestras de carbón a medida del crisol donde serán introducidas junto a la mezcla infiltrante. Para tal fin se usó la cortadora Isomet³. Una vez cortadas, se someten a un proceso de limpieza por ultrasonidos en un baño con agua destilada para evitar la oclusión de los poros con los restos del corte; este proceso tomará como mínimo una hora.

Una vez secadas, durante al menos 24 horas en una estufa a 60°C, son pesadas para determinar su masa de carbón, y a partir de ella, calcular las cantidades de silicio y del segundo metal para infiltrar la muestra según las ecuaciones expuestas en la sección: *Proporciones de la mezcla infiltrante*. En la imagen de la figura 2.4.2 se muestran algunas de las preformas de MDF listas para ser infiltradas.

Las preformas carbonosas son introducidas en el horno dentro de una naveta de alúmina junto a la mezcla infiltrante. Para minimizar la reacción entre la alúmina y la mezcla, la naveta es recubierta previamente con una fina capa de nitruro de boro⁴.

Determinadas las proporciones de los metales para cada preforma, sus cantidades son pesadas en una balanza de precisión para depositarlas bien mezcladas en la naveta, y sobre ella se coloca la preforma carbonosa; no importa cuál sea la cara de la preforma que toque a la mezcla, si la longitudinal o la transversal, una vez fundida la mezcla, el proceso de infiltración es independiente a ello. Cubierta la naveta con una tapadera de alúmina, que como el interior de la naveta, ha sido recubierta con una capa de nitruro de boro, es introducida en el tubo procurando que quede en la región de la hornacina donde se alcance la temperatura

³Ver apéndice F

⁴El BN facilita el desmolde de la pieza finalizado el proceso, puesto que la alúmina reacciona con el silicio líquido.

deseada, “zona caliente”; en el centro de la misma según la curva de calibración del horno (*Ver figura 2.4.3*).

El ciclo calentamiento-enfriamiento seguido en cada una de las infiltraciones se basará en el descrito en los antecedentes para la fabricación de bioSiC©(*Ver figura 1.2.12*).

Se emplearán distintas navetas y distintos tubos de alúmina para obtener los sistemas SiC/Si/Al. y SiC/Si/TiSi₂, con el fin de minimizar el riesgo de contaminación.

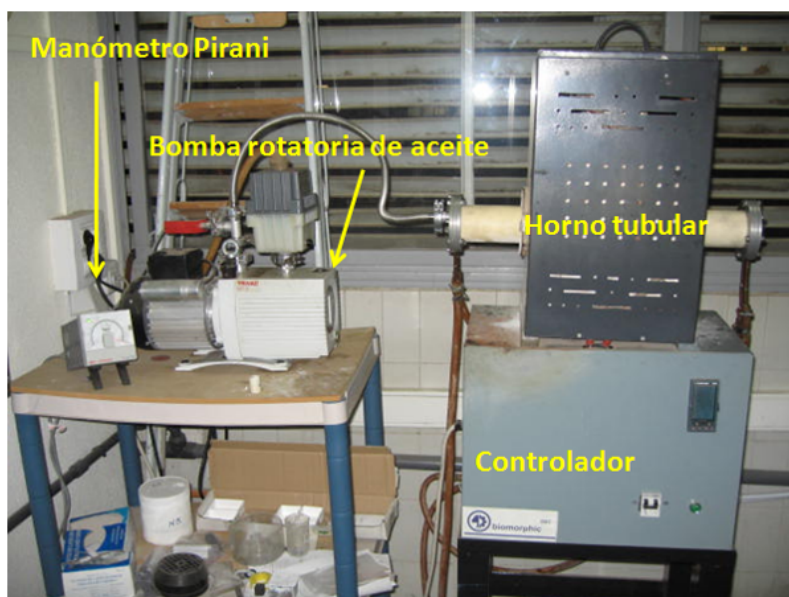
Completado el proceso de infiltración, el primer examen es ocular. A simple vista es posible observar en la superficie de la muestra zonas sin infiltrar, grietas o deformaciones. Es posible que restos de la mezcla infiltrante solidificada pegadas a la muestra dificulten la tarea y sea preciso eliminarla mecánicamente, en tal caso se empleará el equipo Discoplan TS⁵.

Un exámen más profundo se llevará a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X que, junto a un picnómetro de helio, permitirá caracterizar las muestras. La descripción de los equipos empleados se allan en el *apéndice G*.

2.5. Resultados.

En general es posible infiltrar preformas de MDF pirolizado con cualquier mezcla de silicio-aluminio o silicio-titanio, pero obtener muestras químicamente estables y potencialmente funcionales no es tarea fácil. A pesar del estudio previo,

⁵Ver *apéndice F*.

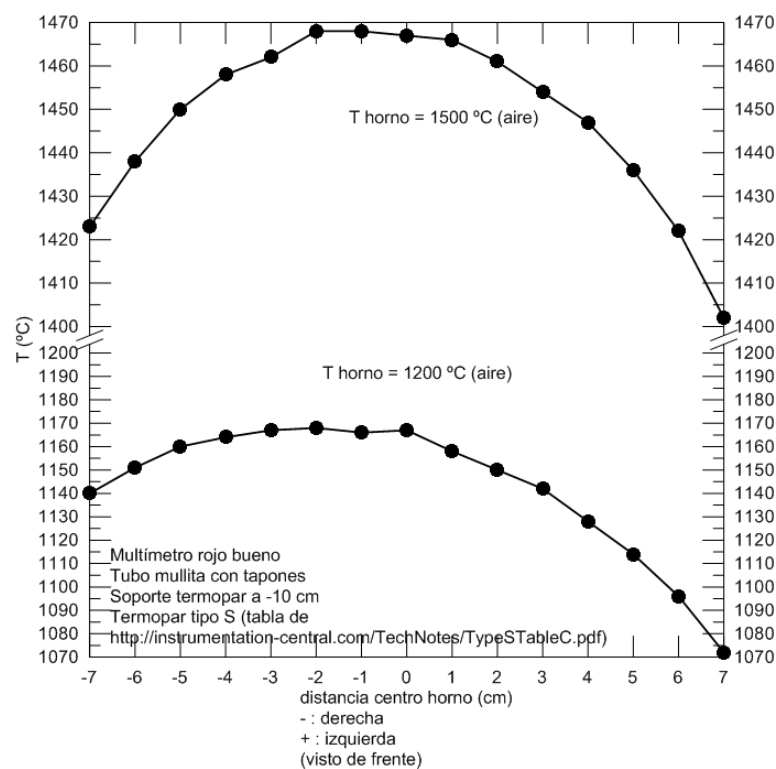


El horno ha sido diseñado y fabricado por Dr. Javier Quispe perteneciente al Grupo de Materiales Biomiméticos y Multifuncionales de la Universidad de Sevilla.

Figura 2.4.1: Sistema de infiltración.



Figura 2.4.2: Preformas de MDF pirolizadas.



Calibrado con un termopar platino/platino-rodio(10 %), se tiene el perfil de temperaturas del horno, del cual se lee que hay que restar unos 30°C a la lectura del controlador para hallar la temperatura real de la zona de trabajo óptima del mismo.

Figura 2.4.3: Perfil de temperatura del horno.

llegar a las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de permanencia en el *plateau* para reducir al mínimo la cantidad de carbón remanente, y tomar el exceso de mezcla necesaria para rellenar la porosidad de la muestras con las proporciones deseadas de silicio y aluminio, o silicio y disiliciuro de titanio lo máximo posible, no se consiguió sino mediante ensayo y error.

Las experiencias comenzaron con el sistema $SiC/Si/Al$. Una vez consolidados los parámetros que permitieron la obtención de CERMETS con éxito en este sistema, empezaron las experiencias para obtener CERMETS en el sistema $SiC/Si/TiSi_2$. En cualquier caso, el primer paso fue caracterizar el MDF pirolizado, para poder calcular para cada preforma las proporciones de la mezcla infiltrante según la razón Si/Al que se desea queden en los poros en uno, y la razón $Si/TiSi_2$ en el otro.

La estrategia seguida para la optimización del proceso de fabricación para el sistema con aluminio fue en primer lugar, determinar la cantidad máxima de aluminio que es posible introducir en los poros sin que se forme carburo de aluminio, en segundo lugar, establecer el exceso de mezcla para infiltrar la muestras con éxito y, en tercer lugar, ajustar la temperatura de *plateau*.

Los resultados obtenidos en la optimización de la fabricación de CERMETS para el sistema $SiC/Si/Al$, facilitaron la obtención de CERMETS en el sistema $SiC/Si/TiSi_2$ con éxito con mucho menos esfuerzo.

2.5.1. Caracterización del carbón de MDF

En el *Cuadro 2.1* se recogen las densidad del carbón, ρ_C , y la densidad aparente, ρ_{ap} , del MDF pirolizado así como su porosidad, p , definidas como:

$$\rho_{ap} = \frac{m_C}{V_o} \quad ; \quad \rho_C = \frac{m_C}{V_C}$$

donde V_C es el volumen que ocupa el carbón en ella o volumen neto y V_o es el volumen inicial total de la muestra pirolizada, considerado como la suma del volumen que ocupan los poros V_p y el carbón:

$$V_o = V_p + V_C$$

La masa de la muestra es prácticamente igual a la masa de carbono de la misma; las trazas de otros elementos son espúreas. Luego:

$$\frac{\rho_{ap}}{\rho_c} = \left(1 - \frac{V_p}{V_o}\right) = 1 - p$$

donde p es la porosidad.

Las densidad aparente, ρ_{ap} ha sido calculada a partir de medir las dimensiones con un calibre y el peso con una báscula de precisión para varias muestras procedentes de la misma preforma carbonosa, mientras que la densidad de fase sólida de carbón ρ_c ha sido medida empleando un picnómetro de helio⁶.

⁶Ver apéndice G4

2.5.2. Sistema $SiC/Si/Al$

2.5.2.1. Cantidad máxima de aluminio.

Cuando se habla del carburo de aluminio hay que diferenciar entre aquél que puede formarse en cualquier momento y lugar durante el proceso de infiltración si la composición de la mezcla es hipoeutéctica, afectando al proceso de mojado y por ende ralentizando el proceso de infiltración, de aquel que persiste después del proceso, aportando al CERMET una fase indeseable que lo debilita por ser altamente higroscópica.

Como se ha mencionado antes, la aparición de este carburo ocurre para sistemas $SiC/Si/Al$ cuando la proporción de silicio es menor al 7 % atómico en estado líquido y 1 % atómico en estado sólido[47, 48]. Luego la cantidad de aluminio que en teoría puede albergar la porosidad remanente tras la transformación del carbón del MDF pirolizado en SiC , rondaría el 93 % en peso, composición hipoeutéctica según el diagrama de fases del sistema Si/Al (*Ver figura 1.3.1*). Sin embargo, para asegurar que no reste una ápice de carburo de aluminio tras la infiltración, como se discutió en el capítulo anterior, la razón Si/Al en la mezcla en estado líquido tras la conversión de todo el carbón en carburo de silicio ha de ser la eutéctica o estar por encima de ella⁷.

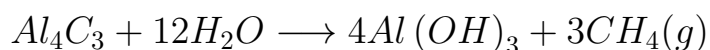
Para determinar cuál es la proporción máxima de aluminio que es posible almacenar en los poros sin que aparezca carburo de aluminio, se infiltraron muestras con mezclas para que en los poros restase entorno a la composición eutéctica y por debajo de ella, en concreto con un 87 %, 95 %, 100 % y 120 %⁸ de aluminio, con un tiempo de residencia en el *plateau* de media hora a una temperatura de

⁷Ver Sección 1.3.

⁸Se entiende por tal, la cantidad de aluminio necesaria para rellenar por completo los poros más un 20 % extra.

1550°C, siguiendo el ciclo de calentamiento-enfriamiento descrito para obtener bioSiC (Ver figura 1.2.12), siendo la temperatura intermedia 1250°C.

En la figura 2.5.1 se muestran los difractogramas de las muestras infiltradas. En todos ellos se distinguen perfectamente los picos de las fases *SiC*, *Si* y *Al*, identificándose para la primera dos formas alotrópicas, el βSiC y el αSiC . La fase no deseada, el Al_4C_3 aparece claramente cuando la proporción de aluminio supera la composición del eutéctico, no distinguiéndose con nitidez del fondo en la muestra con un 87 % de aluminio en los poros. Esta fase es muy difícil de distinguir mediante imágenes obtenidas por SEM en modo BSE, aun cuando el microscopio permite un análisis elemental gracias a los rayos X dispersados, EDS, al confundirse el carbono presente en ella, si lo discrimina, con el del carburo de silicio: en las imágenes tomadas por contraste de composición o BSE de la figura 2.5.2 se distingue una fase gris más oscura, que correspondería a los carburos, siendo el Si la más clara, y la gris intermedia de aspecto granuloso el eutéctico *Si/Al*. No obstante, es fácilmente reconocible por su morfología en las imágenes (b) y (f) de la figura 2.5.2 cuando un poro sin rellenar es enfocado, delgadas lentejas hexagonales[48] que se diferencian de los granos más polihédricos y gruesos del *SiC*. Igualmente se adivinan en la imagen (h) de la misma figura, en los granos alargados de forma rectangular, sección transversal de una de las lentejas. También es distinguible por las huellas que dejan tras su descomposición:

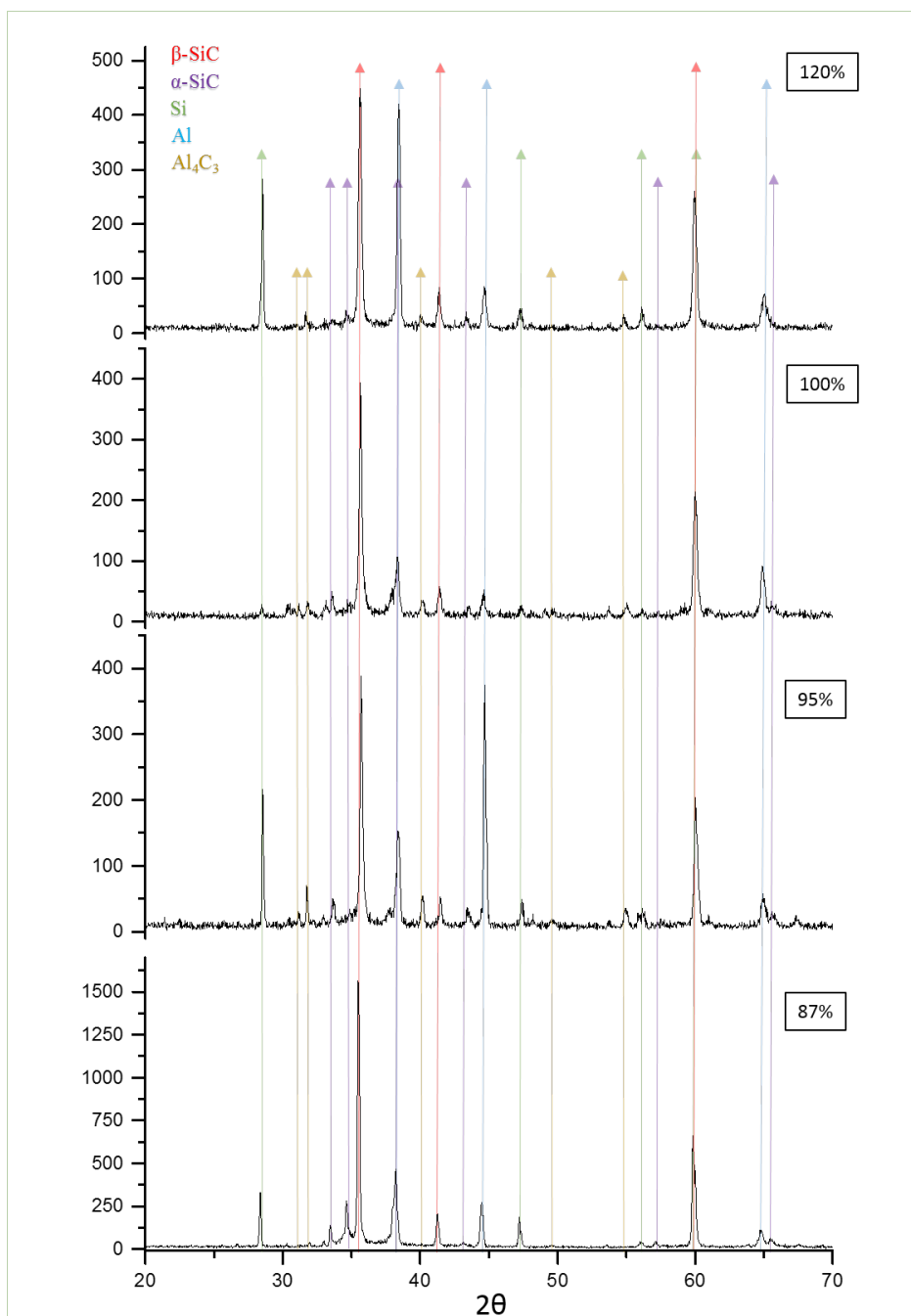


Dejando huecos que hay que distinguir de los poros, cuyas paredes son mucho más angulosas y menos uniforme. En las imágenes (a) y (c) de la figura 2.5.2 se observan estas manchas, que se intuyen en la (d). Además en la imagen (h) de la misma, tomada dos meses después de la infiltración se ve claramente la zona

donde esta descomposición se está produciendo. Nótese que las muestras cuyos poros se esperan completamente rellenos solo de aluminio, también aparecen rellenos de Si, sin duda, esto se debe a que no todo el carbón se ha convertido en SiC : imágenes (e) y (g); vistas longitudinal y transversal, respectivamente.

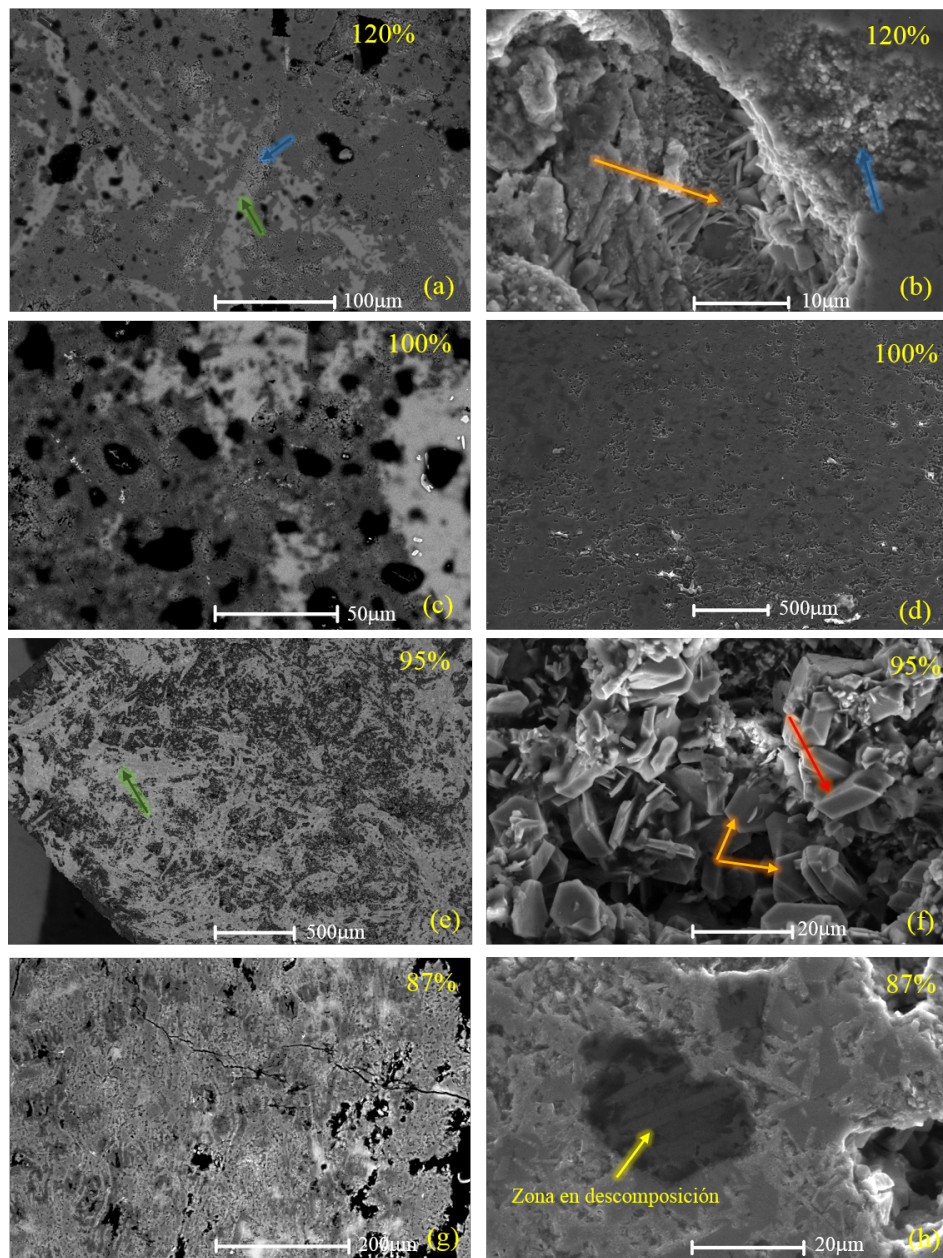
Para confirmar la presencia del Al_4C_3 en muestras un con 87 %, se realizaron infiltraciones con temperaturas de *plateau* inferiores a 1550°C, pero esta vez, dada la cantidad de carbón que resta sin reaccionar en las muestras anteriores, el tiempo de residencia en el *plateau* fue de una hora, tomándose como temperatura *preplateau* 200°C por debajo de aquella. En la figura 2.5.3 se muestran los difractogramas con muestras infiltradas a 1550°C, 1450°C, 1400°C y 1200°C, esta última a tan solo unos 90°C por encima de la línea de líquidus para mezcla de Si/Al necesaria para convertir todo el carbón en carburo de silicio y dejar en los poros un 87 % de aluminio. Obsérvese en ellas cómo aparece con nitidez la fase indeseada para las temperaturas 1400°C y 1450°C, y cómo nuevamente no parece diferenciarse del fondo para la infiltrada a 1550°C, no apareciendo para la infiltrada a 1200°C.

En las imágenes SEM en modo SE de la figura 2.5.4, que corresponden a las muestras infiltradas a 1450°C, 1400°C y 1200°C, se distinguen fácilmente los granos de Al_4C_3 en las dos primeras, imágenes (b) y (e). Sin embargo, en la muestra infiltrada a menor temperatura, cuyo resultado según las imágenes en modo BSE no difiere de las anteriores, no se distingue la fase indeseada. No obstante, transcurridos dos meses desde la infiltración, la pérdida de brillo en la cara pulida para su estudio por microscopía, propició repetir el análisis de rayos X, apareciendo con claridad los picos del carburo de aluminio; ver figura 2.5.5. En general, pasados los meses desde la fecha en la que se fabricaron, solo en muestras con un contenido esperado de aluminio en peso en el volumen que ocupan los poros menor al 80 % no se degrada por culpa de la aparición del



Muestras infiltradas con mezclas para que los poros reste un 87 %, 95 %, 100 % y 120 % de aluminio en peso, a 1550°C durante 30min.

Figura 2.5.1: Difractogramas de rayos X de muestras infiltradas para obtener composiciones eutécticas e hipoeutecticas en los poros.



Muestras infiltradas con mezclas para que los poros reste: un 120 % (a) y (b), un 100 % (c) y (d), un 95 % (e) y (f), y un 87 % (g) y (h) de aluminio. Infiltradas a 1550°C durante 30 minutos. Las flechas rojas señalan cristales de SiC, las naranjas cristales de Al_4C_3 , las azules el eutéctico Si/Al y la verde Si.

Figura 2.5.2: Imágenes SEM muestras infiltradas para obtener composiciones eutécticas e hipoeutécticas en los poros.

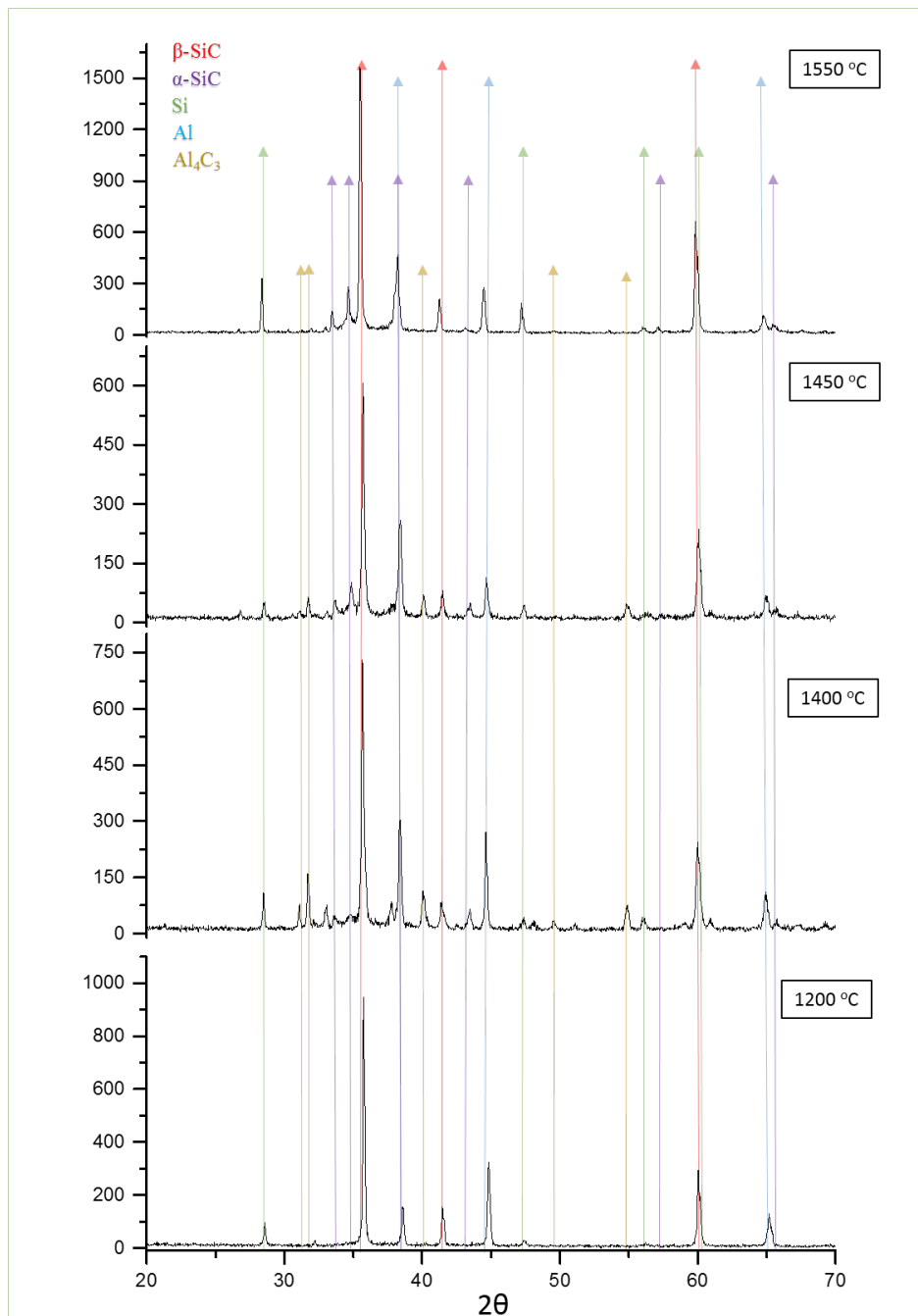
carburo de aluminio.

Así, conocida la cantidad máxima de aluminio que es posible meter en las muestras sin que se degraden, el siguiente paso es determinar el exceso de mezcla para que las muestras se infiltren completamente. Pero antes resaltar que, por simple comparación entre las imágenes SEM tomadas⁹, el incremento de tiempo hasta una hora en el *plateau*, reduce notablemente la cantidad de carbón sin reaccionar.

2.5.2.2. Determinación del exceso de mezcla

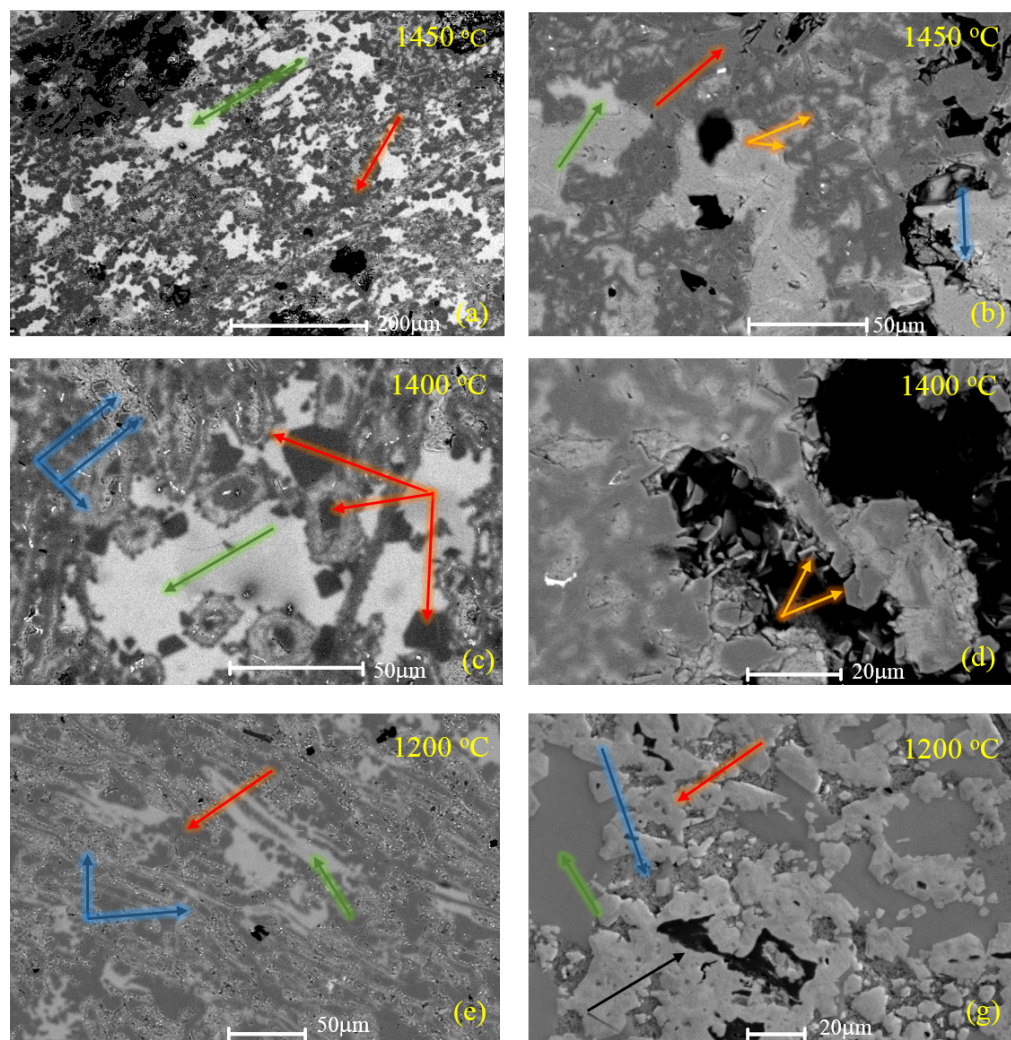
En todas las muestras anteriores el exceso de mezcla que se tomó fue cero. Esto es, en el cálculo de las cantidades de silicio y aluminio necesario para infiltrar las muestras en función de la masa de carbón, no se consideró nada más que aquella necesaria para convertir todo el carbón en SiC y rellenar los poros con las proporciones Si/Al deseadas. Como es posible advertir en algunas de las imágenes SEM mostradas en el apartado anterior, restan muchos poros sin rellenar. Para ajustar la cantidad de mezcla necesaria para rellenar los poros completamente, se realizaron varias infiltraciones con distintas mezclas a la misma temperatura. Dado los resultados se optó por tomar un exceso $\alpha = 1$, esto es, en el cálculo para la cantidad de silicio y aluminio necesaria, se consideró el volumen que ocupan los poros como el doble del real, así convertida toda la masa de carbón en carburo, resta suficiente mezcla para rellenar los poros. La temperatura de *plateau* tomada para todos estos ensayos fue de 1350°C y el tiempo de residencia en ella de una hora, tomándose como temperatura *preplateau* 200°C por debajo de aquella.

⁹Este apunte es por simple comparación, no de las imágenes publicadas en esta memoria, sino de todas las obtenidas en este periodo de la investigación.



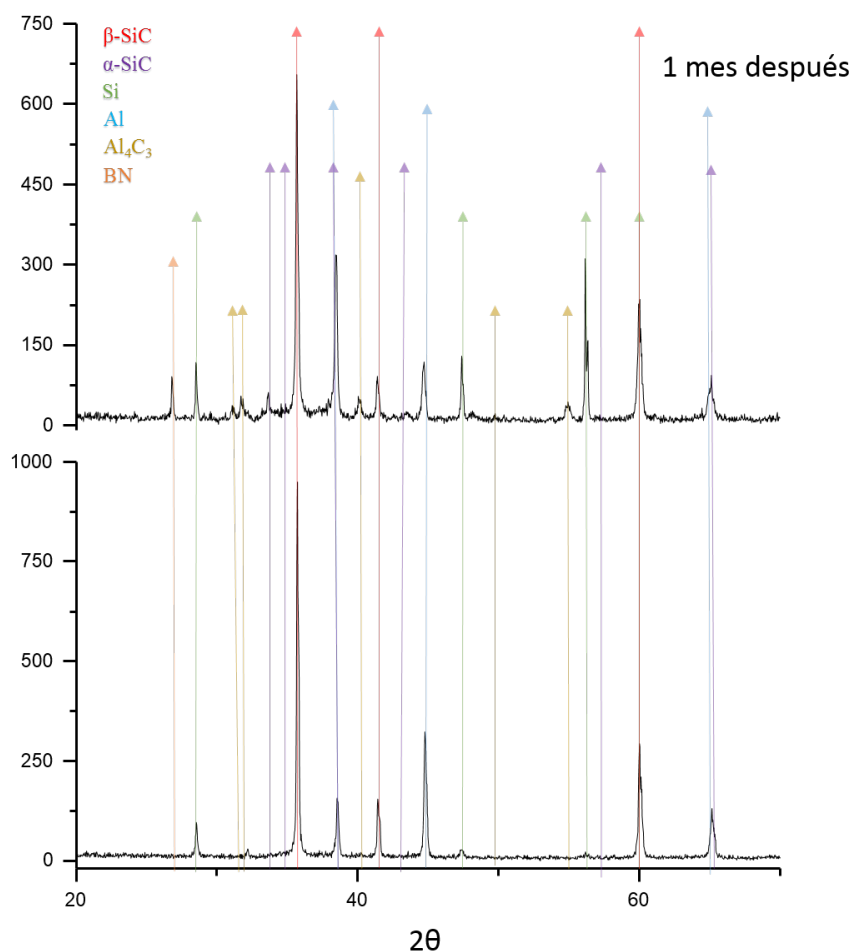
Muestras infiltradas con mezclas para que los poros reste un 87 % de aluminio a distintas temperaturas de *plateau*, con un tiempo de residencia en el mismo de 60 minutos.

Figura 2.5.3: Difractogramas de muestras infiltradas para obtener un 87 % de aluminio en los poros a distintas temperaturas de *plateau*.



Muestras infiltradas con mezclas para que los poros reste un 87 % de aluminio a distintas temperaturas de *plateau*, con un tiempo de residencia en el mismo de 60 minutos. Las flechas rojas señalan cristales de SiC, las naranjas cristales de Al_4C_3 , las azules el eutéctico Si/Al, la verde Si y la negra restos de carbón sin reaccionar.

Figura 2.5.4: Imágenes SEM de muestras infiltradas para obtener un 87 % de aluminio en los poros a distintas temperaturas de *plateau*.



Muestra infiltrada para que los poros reste un 87 % de aluminio a la temperatura de *plateau* de 1200°C, con un tiempo de residencia en el mismo de 60 minutos. El difractograma inferior se obtuvo poco después de la infiltración, el superior un mes después. Notese como en éste último aparece con nitidez los picos del carburo de aluminio.

Figura 2.5.5: Difractogramas de muestras infiltradas para obtener un 87 % de aluminio en los poros transcurrido un mes de la fecha de fabricación.

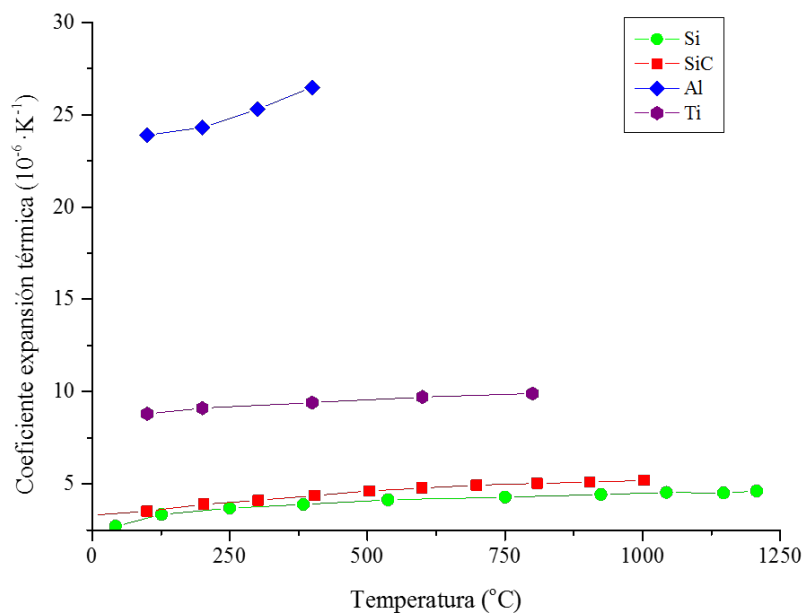
En todos estos ensayos se observó, que en muestras infiltradas con mezclas para las que la proporción de aluminio supera el 45 % en peso dentro del volumen que ocupan los poros, aparecen grietas que las deforman, observables a simple vista (Ver figura 2.5.7). Como éstas aparecen rellenas de la mezcla infiltrante cuando el exceso empleado es más que suficiente, se infiere que las grietas se ha producido durante el proceso de infiltración y no durante el enfriamiento de las muestras y, por lo tanto, consecuencia de las tensiones generadas en la muestra dada la diferencia entre los coeficientes de dilatación de las distintas especies que la componen: el coeficiente de dilatación del aluminio es un orden de magnitud mayor que el de carburo de silicio y que el del silicio (Ver figura 2.5.6) . Para esta proporción, 45 %, y por debajo de ésta, no se aprecian cambios de volumen neto o deformación alguna en las muestras, no observándose grietas a simple vista aún tras la retirada de los exceso de mezcla de la superficie. Asimismo, tras seccionarlas e inspeccionarlas bajo SEM se comprobó que la infiltración era completa, identificándose en modo BSE las tres fases perfectamente (Ver figuras 2.5.8 y 2.5.9), donde el SiC, la fase gris más oscura, sustituye al carbón de las fibras que formaban la preforma, replicando su estructura. Los grises más claros corresponden al eutéctico silicio-aluminio y al silicio, siendo este último el más claro. Para descartar cualquier duda en la identificación de las fases se muestran en la figura 2.5.10 los difratogramas de rayos X para cada una de estas muestras, donde se verifica la existencia de estas tres únicamente.

2.5.2.3. Determinación de la temperatura de infiltración

Las temperaturas de *plateau* que se tomaron en los ciclos de infiltración para la obtención de las muestras estudiadas en el apartado anterior, estaban muy por encima de la temperatura de *liquidus* para cada mezcla. Por ejemplo, para la serie

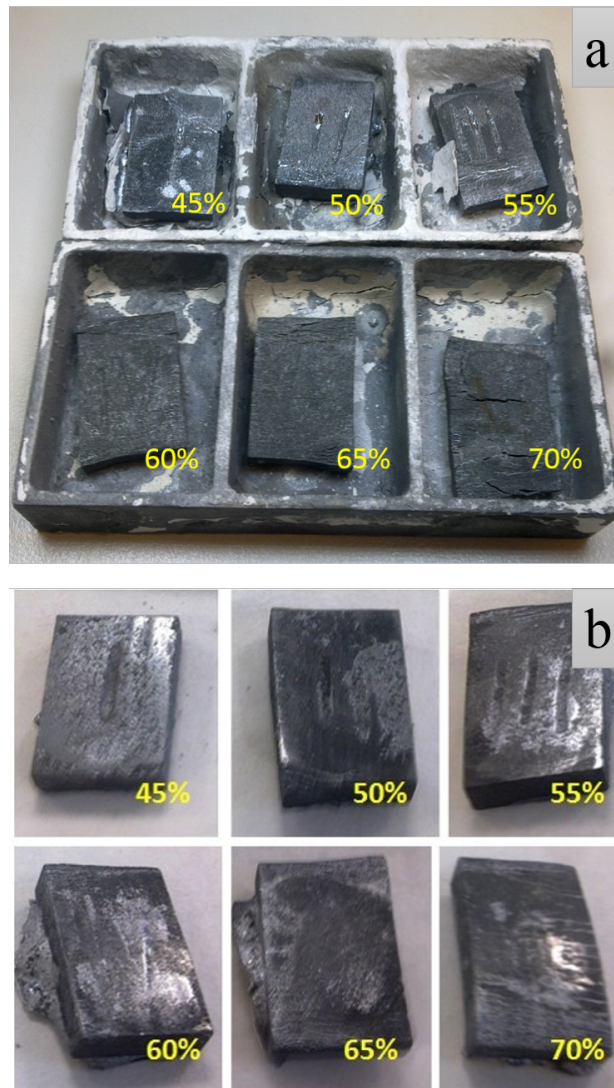
	<i>MDF</i>
$\rho_C \left(g \cdot cm^{-3} \right)$	$2,025 \pm 0,007$
$\rho_{ap} \left(g \cdot cm^{-3} \right)$	$0,551 \pm 0,001$
p	$0,73 \pm 0,02$

Cuadro 2.1: Propiedades del los carbones de MDF.



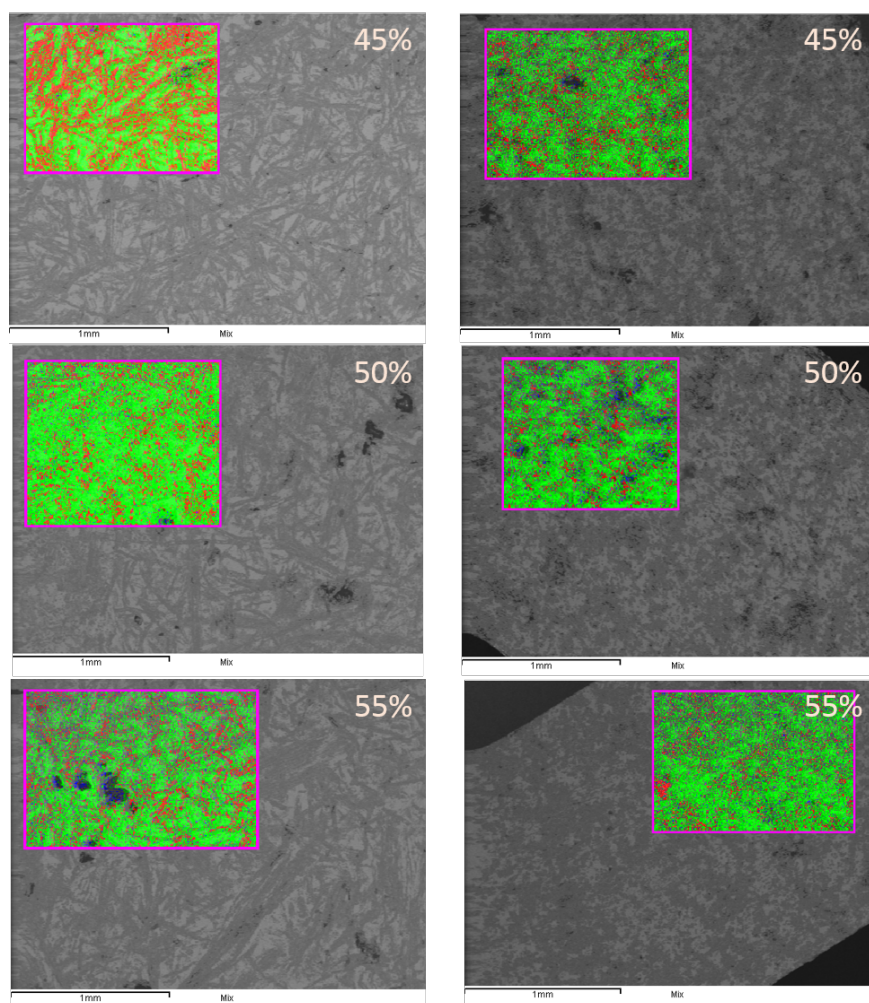
Si: Okada and Tokumaru (1984). β SiC: Kern y col. (1969). Al y Ti: Brandes y Brook “*Smithells Metals Reference Book 7ª Edición*”

Figura 2.5.6: Coeficiente de dilatación lineal.



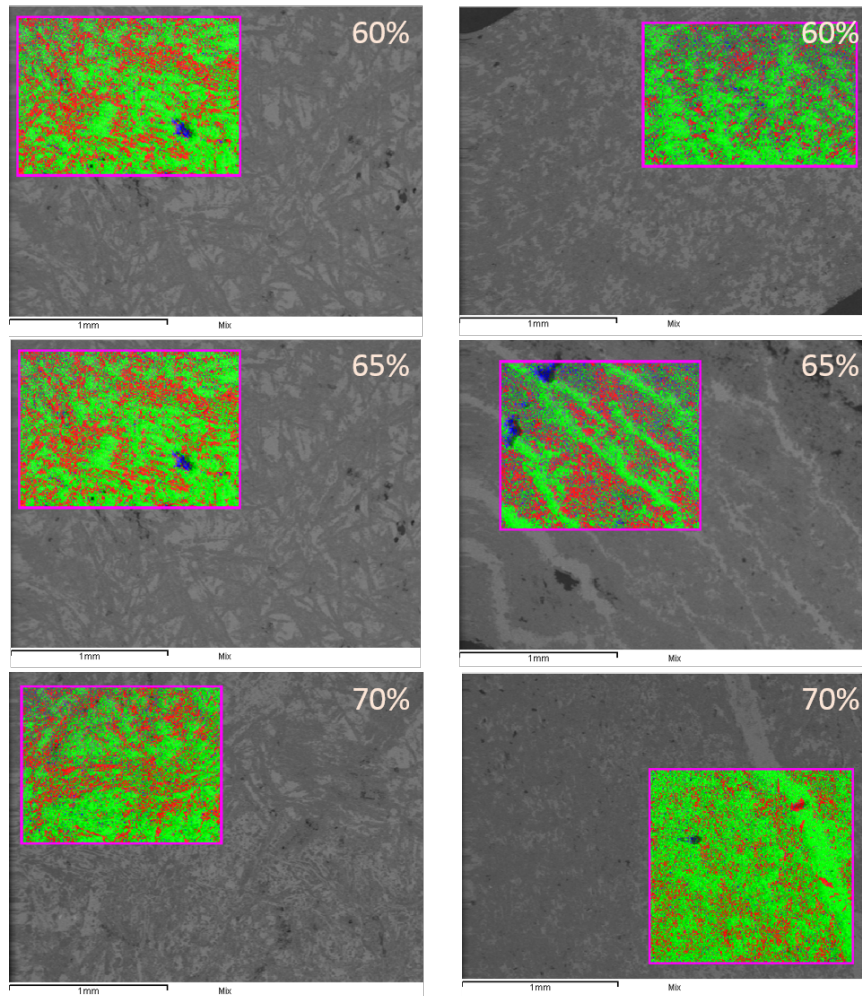
Las seis muestras de la figura a) han sido infiltradas con un exceso en volumen $\alpha = 3/4$ y las de la figura b) con un exceso $\alpha = 1$, todas ellas infiltradas con la misma temperatura de *plateau* 1350°C. La consecuencia es que las deformaciones de la muestra debida a la aparición de grietas aparezcan para concentraciones iguales o superiores del 45 % en peso de aluminio en el interior del volumen de poros. Grietas que al aparecer rellenas cuando el exceso en mezcla lo permite son debidas a las tensiones generadas durante la infiltración dada la diferencia de coeficientes de dilatación entre las distintas especies. Efecto que se vera incrementado si se trabaja a temperaturas muy por encima de la temperatura de *liquidus*.

Figura 2.5.7: Conjunto de muestras para seis composiciones distintas y diferentes exceso de mezcla.



Imágenes en modo BSE para la vista longitudinal y transversal, imágenes de la derecha e izquierda respectivamente, para muestras infiltradas con un exceso mezcla infiltrante $\alpha = 1$, para unas proporciones en peso de aluminio en el volumen que ocupan los poros del 45 %, 50 % y 55 %. Con un tiempo de residencia en el *plateau* de 1h a una temperatura de 1350°C. El recuadro coloreado que hay sobre cada figura, muestra el análisis elemental por EDX sobre dicha zona de la muestras, donde el color rojo se identifica con el aluminio y el verde con el silicio, mientras que el azul muestra posibles restos de carbón sin reaccionar.

Figura 2.5.8: Imágenes SEM muestras $SiC/Si/Al$ con exceso de volumen $\alpha = 1$.



Imágenes en modo BSE para la vista longitudinal y transversal, imágenes de la derecha e izquierda respectivamente, para muestras infiltradas con un exceso mezcla infiltrante $\alpha = 1$, para unas proporciones en peso de aluminio en el volumen que ocupan los poros del 60 %, 65 % y 70 %. Con un tiempo de residencia en el *plateau* de 1h a una temperatura de 1350°C. El recuadro coloreado que hay sobre cada figura, muestra el análisis elemental por EDX sobre dicha zona de la muestras, donde el color rojo se identifica con el aluminio y el verde con el silicio, mientras que el azul muestra posibles restos de carbón sin reaccionar.

Figura 2.5.9: Imágenes SEM muestras $SiC/Si/Al$ con exceso de volumen $\alpha = 1$.

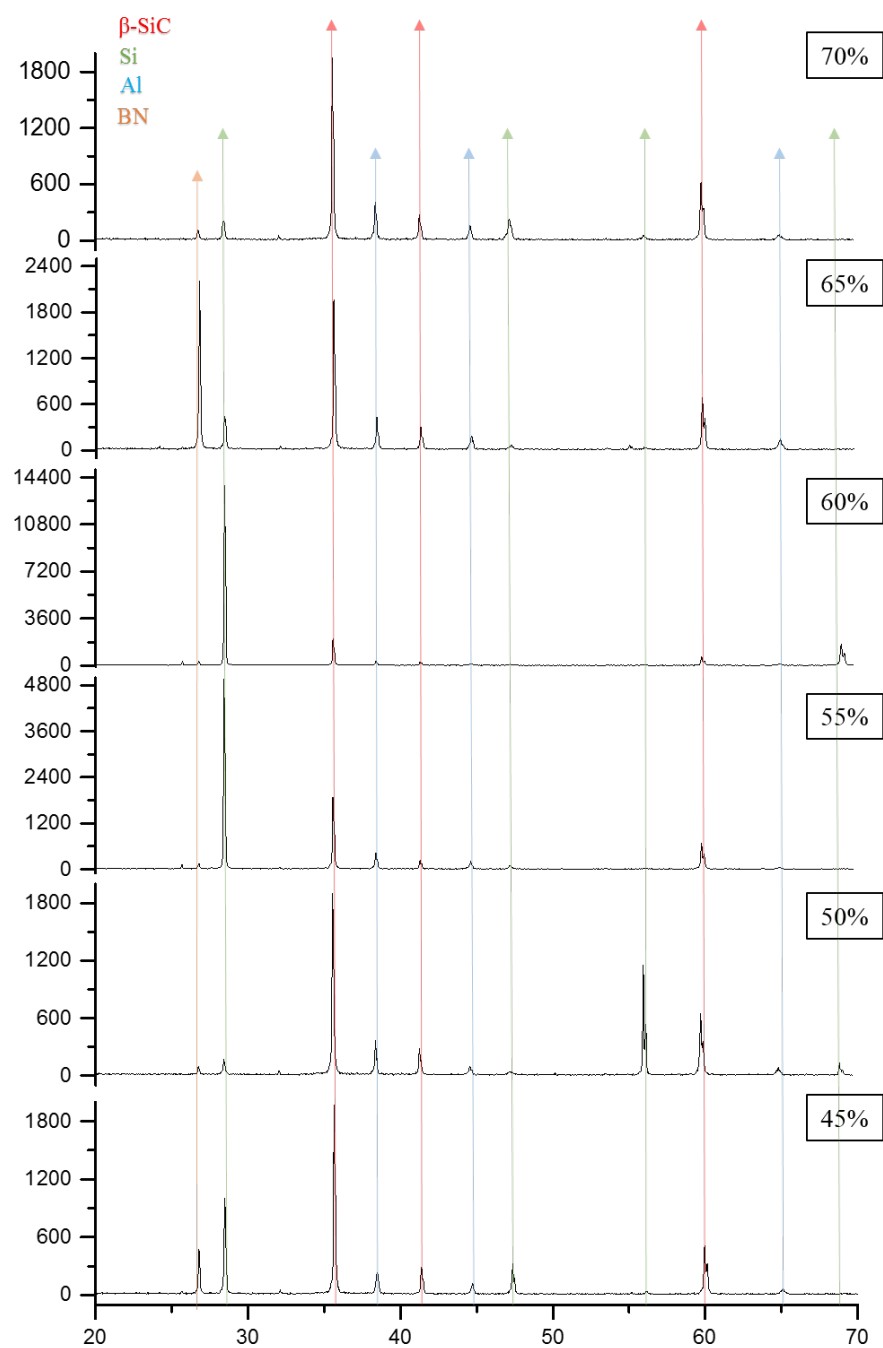


Figura 2.5.10: Difractogramas muestras infiltradas con exceso $\alpha = 1$.

de muestras que aparecen en la figura 2.5.7 esta fue de 1350°C muy por encima de la temperatura de *liquidus* aún para la muestra con mayor proporción de silicio, que estaría en torno a los 1240°C. Para ajustar cuántos grados por encima de la temperatura de *liquidus* son necesarios para infiltrar satisfactoriamente las muestras, se tomó un conjunto de preformas para infiltrarlas con la misma composición pero a diferentes temperaturas. Se escogió la mezcla necesaria para que en los poros restara un 70 % de aluminio en peso, lo que corresponde para un exceso de volumen $\alpha = 1$, a un 39.63 % de aluminio en peso en el total de la mezcla normalizada con la masa de carbón. Según el diagrama de fases binario del sistema Si/Al (Ver figura 1.3.1), la temperatura de *liquidus* para esa mezcla estaría en torno a los 1150°C. Así, las experiencias comenzaron a realizarse para esta temperatura, y las siguientes, a 50°C por encima de la anterior, hasta llegar a los 1350°C. Para todas ellas se tomó un tiempo de residencia en el *plateau* de una hora, siendo la temperatura *preplateau* 200°C por debajo de aquella.

En la imagen de la figura 2.5.11 se tienen los resultados nada más sacarlos del horno, a simple vista no se observan grietas por debajo de los 1300°C, pero una vez sacadas de las navetas y retirados los restos de la mezcla se observan pequeñas grietas, cuya proporción y tamaño se reducen conforme lo hace la temperatura. Nótese que en la muestra infiltrada en torno a la temperatura de *liquidus*, se aprecia una pequeña región a simple vista donde resta carbón. Luego en principio y con tan solo una inspección visual, bastaría con mantener una temperatura de *plateau* 50°C por encima de la de *liquidus* para conseguir una completa infiltración.

Las grietas que aparecen en las muestras en esta última tanda, confirman el hecho de que se deben a la diferencia entre los coeficientes de dilatación de las distintas especies, puesto que se agrava con la temperatura. Así, infiltrando a una temperatura de *plateau* de tan solo 50°C por encima de la temperatura de

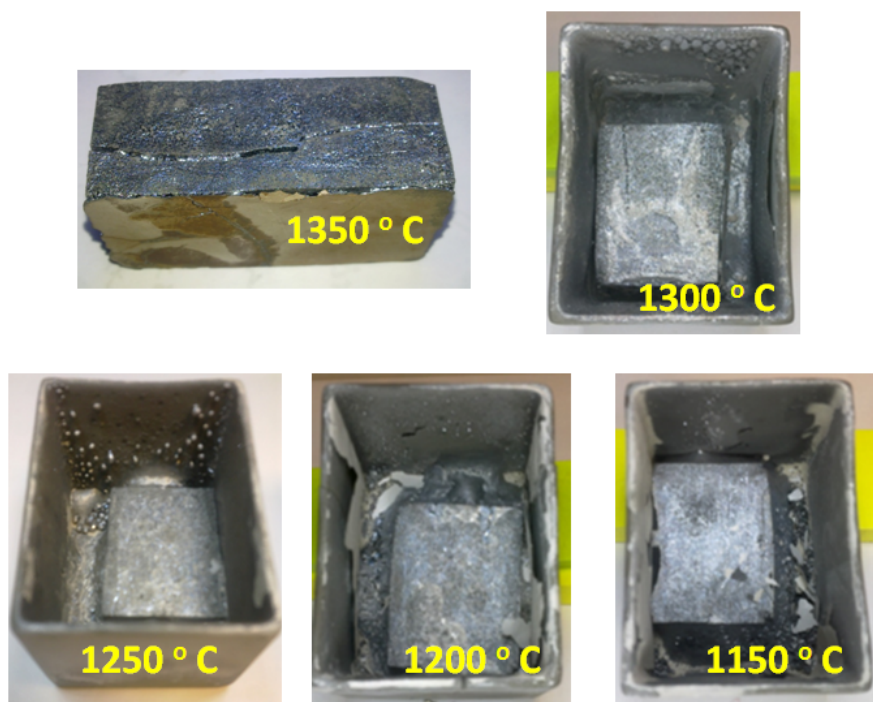


Figura 2.5.11: Muestras con la misma composición infiltradas a distinta temperatura.

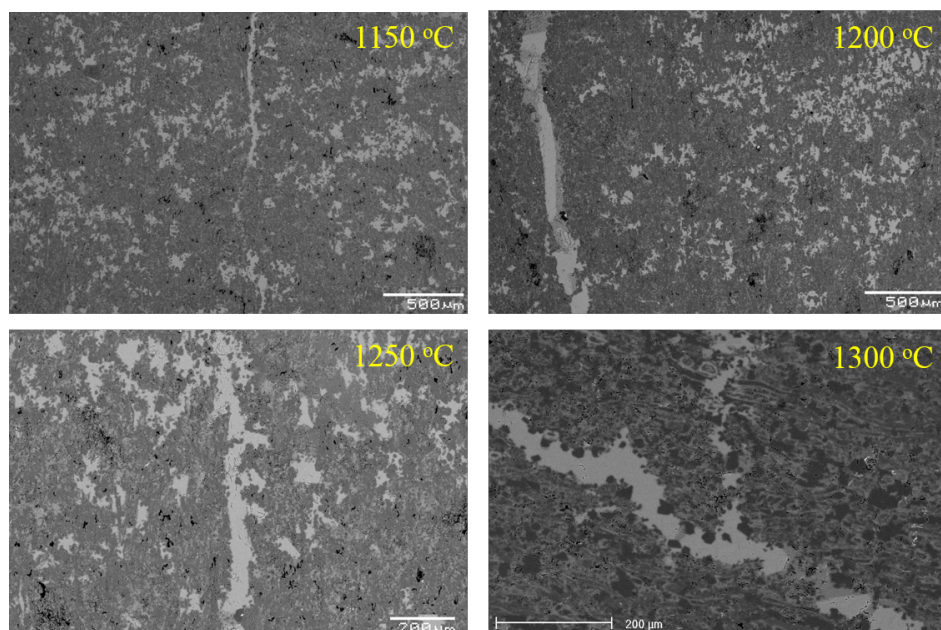
liquidus, la aparición de grietas debe de reducirse en muestras cuya proporción de aluminio en los poros supera el 45 %. Efectivamente, se ha conseguido introducir de esta manera hasta un 55 % en peso de aluminio dentro del volumen de poros sin que la diferencia entre los coeficientes de dilatación provoquen tensiones que generen grietas.

Nótese que las grietas que se observan a simple vista tienen su origen en microroturas en el interior de las muestras, no habiéndose observado microgrietas en muestras donde no se han apreciado a simple vista. Como muestran las imágenes de la figura 2.5.12 a modo ilustrativo, estas aparecen siempre sobre los cortes transversales de las muestras, nunca sobre los longitudinales; cuesta menos trabajo separar las capas que forman los planos perpendiculares a la dirección de prensado donde se apilan las fibras, que el entramado de fibras que forman estos planos.

Con respecto a la morfología y las fases esperadas en las muestras para esta composición, como muestran las imágenes SEM ya expuestas y las que aparecen en la figura 2.5.13, así como los espectros de difracción de rayos X de la figura 2.5.14, no se observa nada en especial, aparecen únicamente las tres fases esperadas.

Además del exceso de temperatura, tiempos de residencia en el *plateau* prolongados, favorece la aparición de grietas. Así, cuando el tiempo de estancia es de dos horas, la cantidad máxima de aluminio que es posible introducir en los poros sin que aparezcan grietas es del 30 % en peso.

Otro efecto negativo cuando se toman temperaturas de *plateau* muy por encima de la de *liquidus* para una mezcla dada de silicio-aluminio, es que parte de ésta puede evaporarse dada la presión de trabajo 10^{-2} torr; en las gráficas de la figura 2.5.15 se tiene la presión de vapor del silicio y aluminio, así como la temperatura



Las imágenes de corresponde a muestras infiltradas con la misma composición, la necesaria para que el volumen de poros este ocupado con un 70 % de Al en peso, pero a diferentes temperaturas.

Figura 2.5.12: Grietas en el sistema $SiC/Si/Al$.

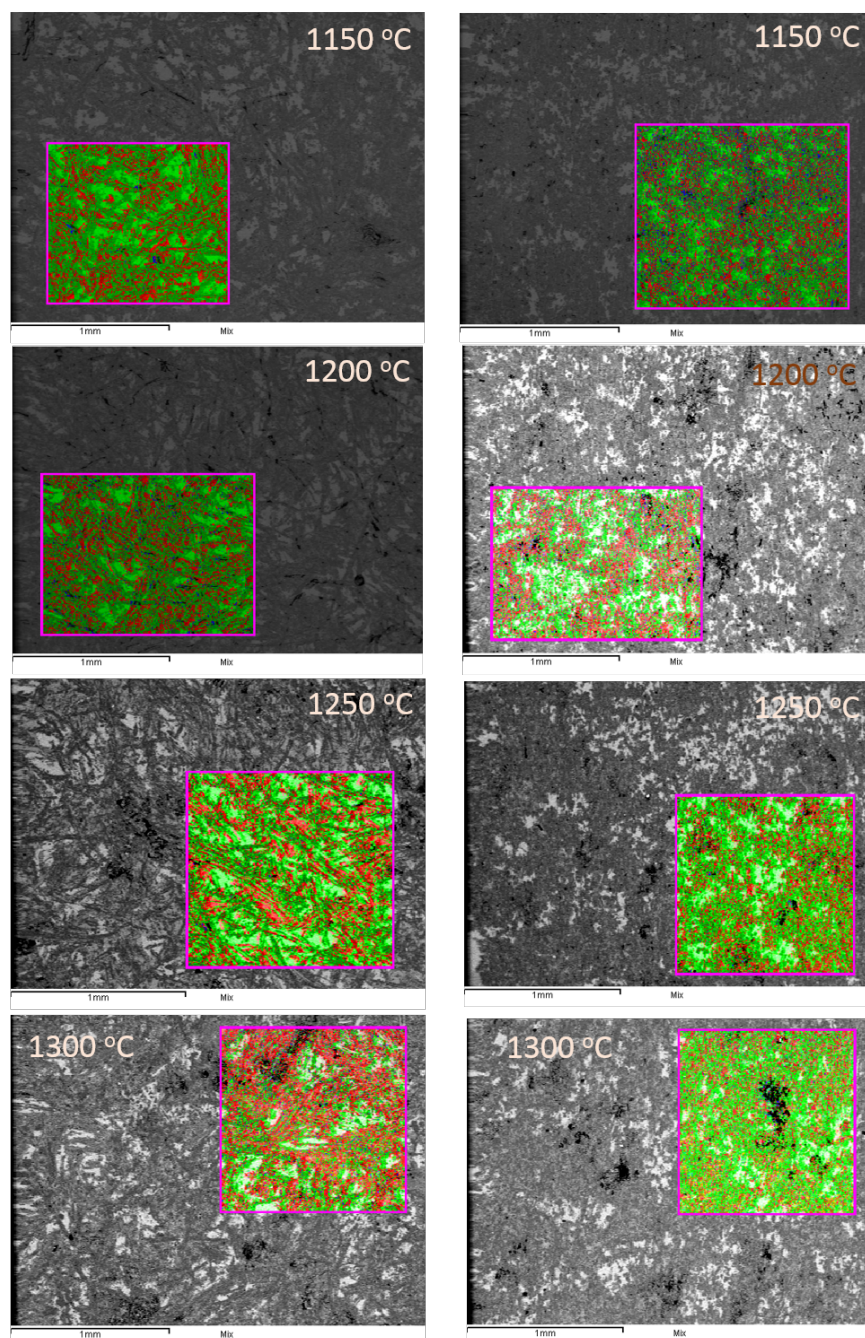


Figura 2.5.13: Imágenes SEM muestras con 70 % de aluminio infiltradas a distintas temperaturas.

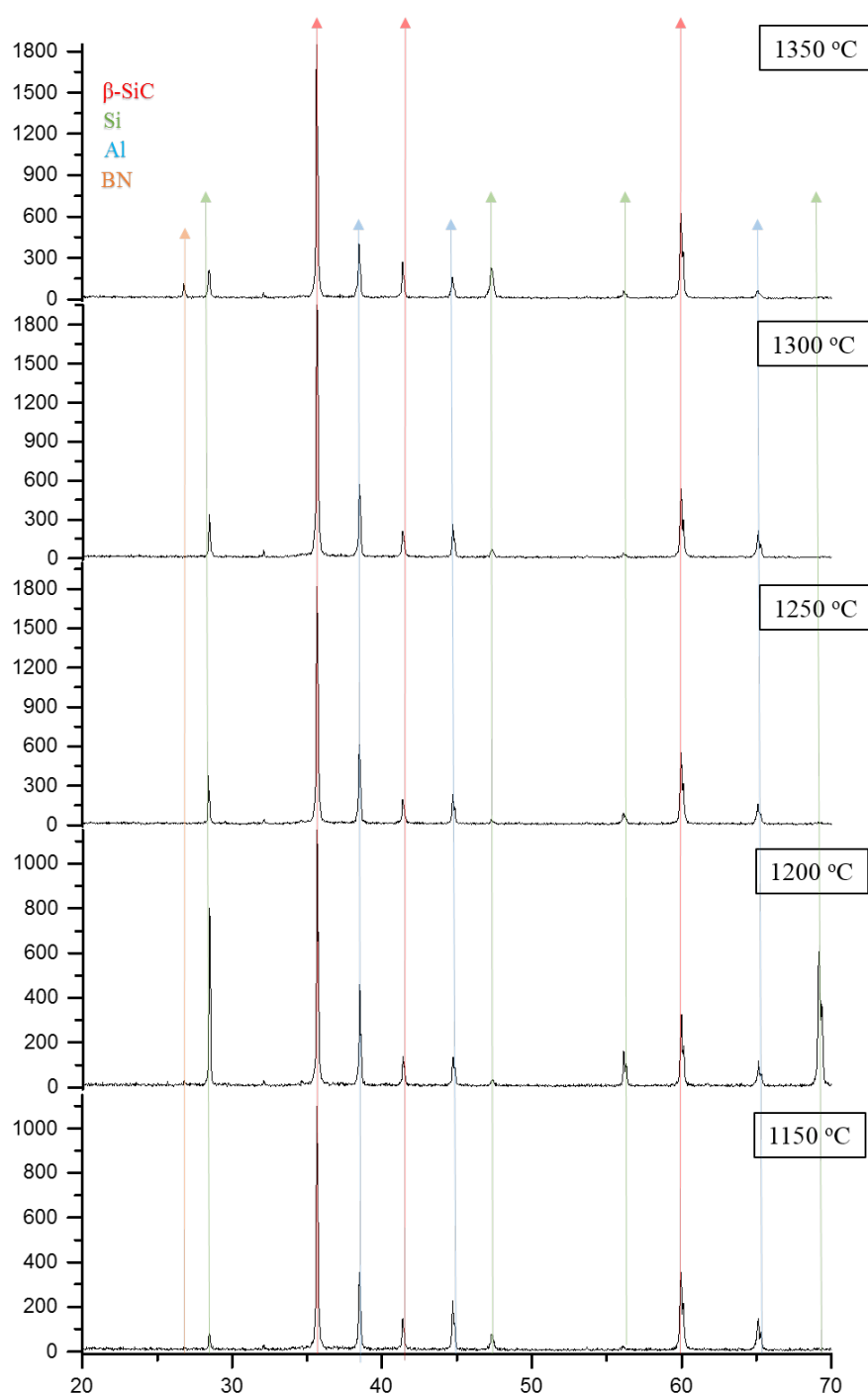


Figura 2.5.14: Difractograma muestras con 70 % de aluminio infiltradas a distintas temperaturas.

de ebullición de la mezcla a distintas presiones Prueba de esto son las burbujas de mezcla que aparecen solidificadas en las paredes de las navetas que contenían a las muestras expuestas a más alta temperatura (Ver figura 2.5.11). .

2.5.2.4. Muestras infiltradas con éxito

Así tras numeros ensayos se establecen las siguientes condiciones para obtener muestras infiltradas satisfactoriamente como las que aparecen en la imagen de la figura 2.5.16:

1. Curva de calentamiento-enfriamiento con una temperatura *plateau* 50°C por encima de la temperatura de *liquidus* para cada mezcla, con una temperatura intermedia de al menos 150°C menor a aquélla.
2. Tiempo de permanencia en el *plateau* de una hora.
3. No superar el 55 % de aluminio en peso en el volumen de poros, para evitar grietas en las muestras

En la gráfica de la figura 2.5.17 se tiene las densidades de estas muestras. La diferencia entre los valores obtenidos y esperados indican que o bien resta carbón sin reaccionar o no se han rellenado por completo todos los poros, o ambos a la vez. Notese que la diferencia para las muestras que han tenido un tiempo de exposición más alto en el *plateau*, dos horas, es menor, luego es lógico pensar que la diferencia se deba al carbón que no se ha transformado.

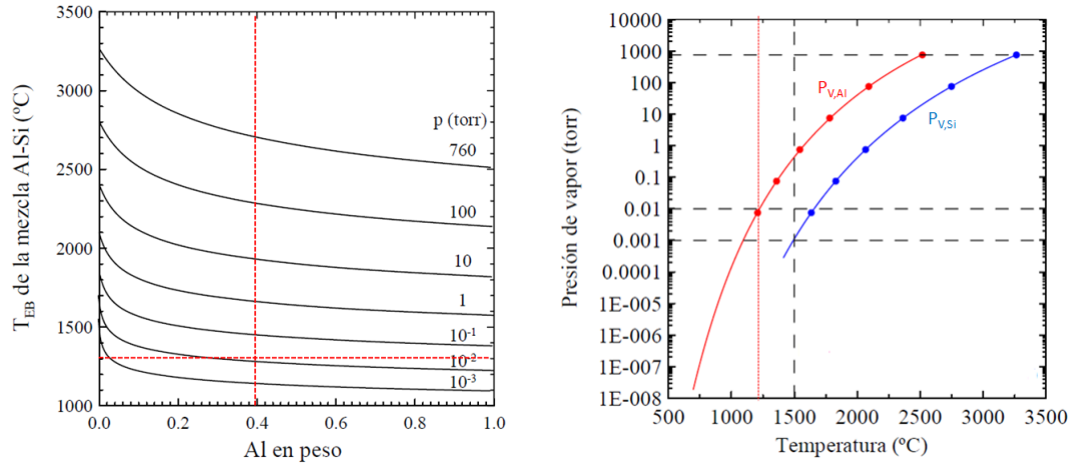
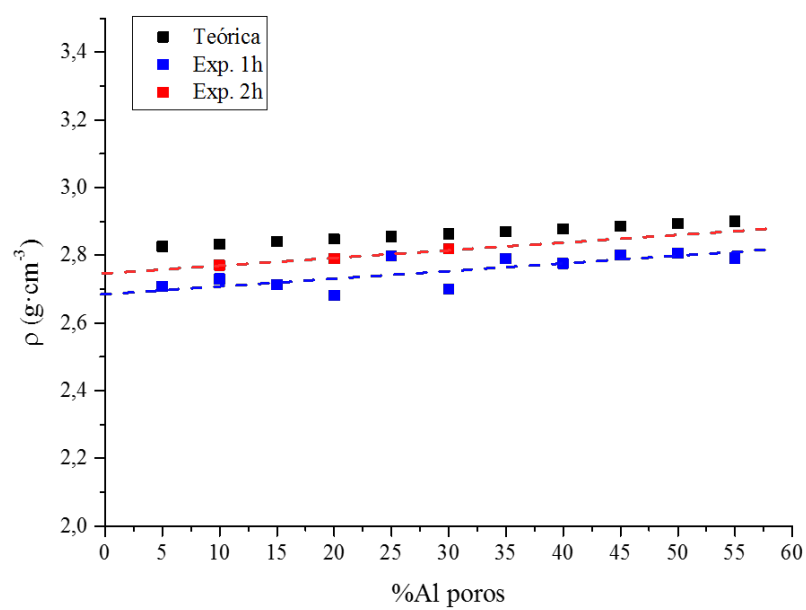


Figura 2.5.15: Temperatura de ebullición de la mezcla Si/Al y presión de vapor de sus componentes.



Figura 2.5.16: Muestras SiC/Si/Al infiltradas satisfactoriamente.

Figura 2.5.17: Densidades sistema *SiC/Si/Al*

2.5.3. Sistema $SiC/Si/TiSi_2$.

Visto el éxito con las muestras infiltradas con la mezcla silicio y aluminio, siguiendo las mismas pautas con mezclas de Si y Ti , se obtuvieron CERMETS en el sistema $SiC/Si/TiSi_2$, con un 36 %, 67 % y 94 % en peso de $TiSi_2$ en el volumen que ocupan los poros. En la imagen de la figura 2.5.18, se tienen las muestras recién salidas del horno, no apreciándose zonas donde reste carbón. En el cálculo de la composición para cada una de las mezclas no se considero ningún exceso para rellenar los poros, $\alpha = 0$.

La única diferencia en las condiciones de procesado con respecto al sistema anterior, fue tomar como temperatura de *plateau* la resultante de sumar 50°C a la temperatura de *liquidus* para la mezcla infiltrante si esta es superior a la de la mezcla esperada en los poros, en caso contrario se tomará esta última temperatura de *liquidus* como referencia. Esto es, como se observa en la figura 2.5.19 para las tres composiciones elegidas, solamente en la que se espera una concentración más baja de $TiSi_2$ en los poros, un 36 %, la temperatura de *liquidus* de la mezcla infiltrante es superior a la de la mezcla esperada en los poros, tomándose aquella como temperatura de referencia para fijar la de *plateau*, mientras que para las dos restantes, se tomará como temperatura de referencia la de *liquidus* de la mezcla que restará en los poros.

En la figura 2.5.20 se muestran las imágenes SEM de cada una de las muestras, en ellas se distinguen claramente las tres fases, que mediante EDX se identificaron como; gris más oscuro SiC , replicando la estructura del MDF pirolizado como en el sistema anterior, seguido del Si , siendo el gris más claro la fase $TiSi_2$. También se observa áreas negras, carbón sin reaccionar, y poros.

Los difractogramas para estas tres muestras que aparecen en la figura 2.5.21 confirman la existencia de estas tres fases únicamente

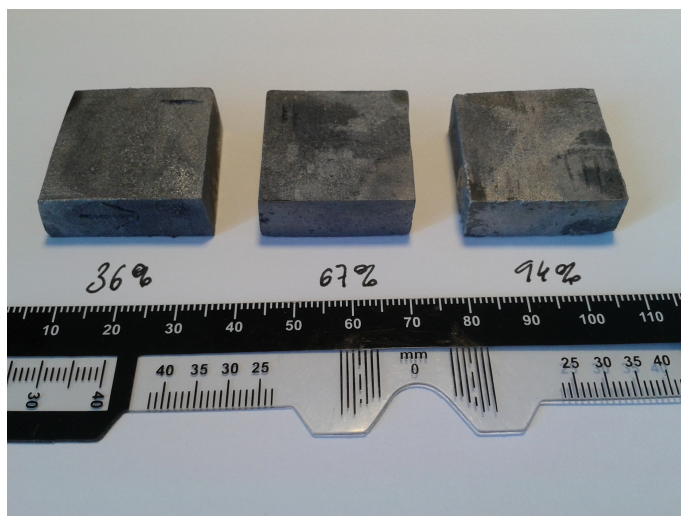


Figura 2.5.18: Muestras $SiC/Si/TiSi_2$ infiltradas satisfactoriamente

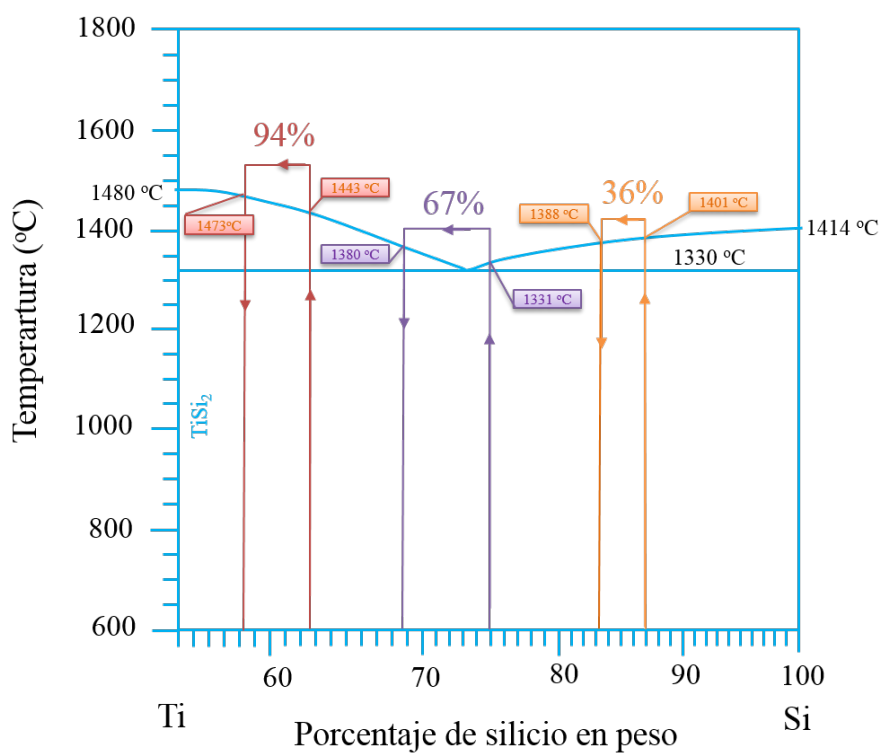
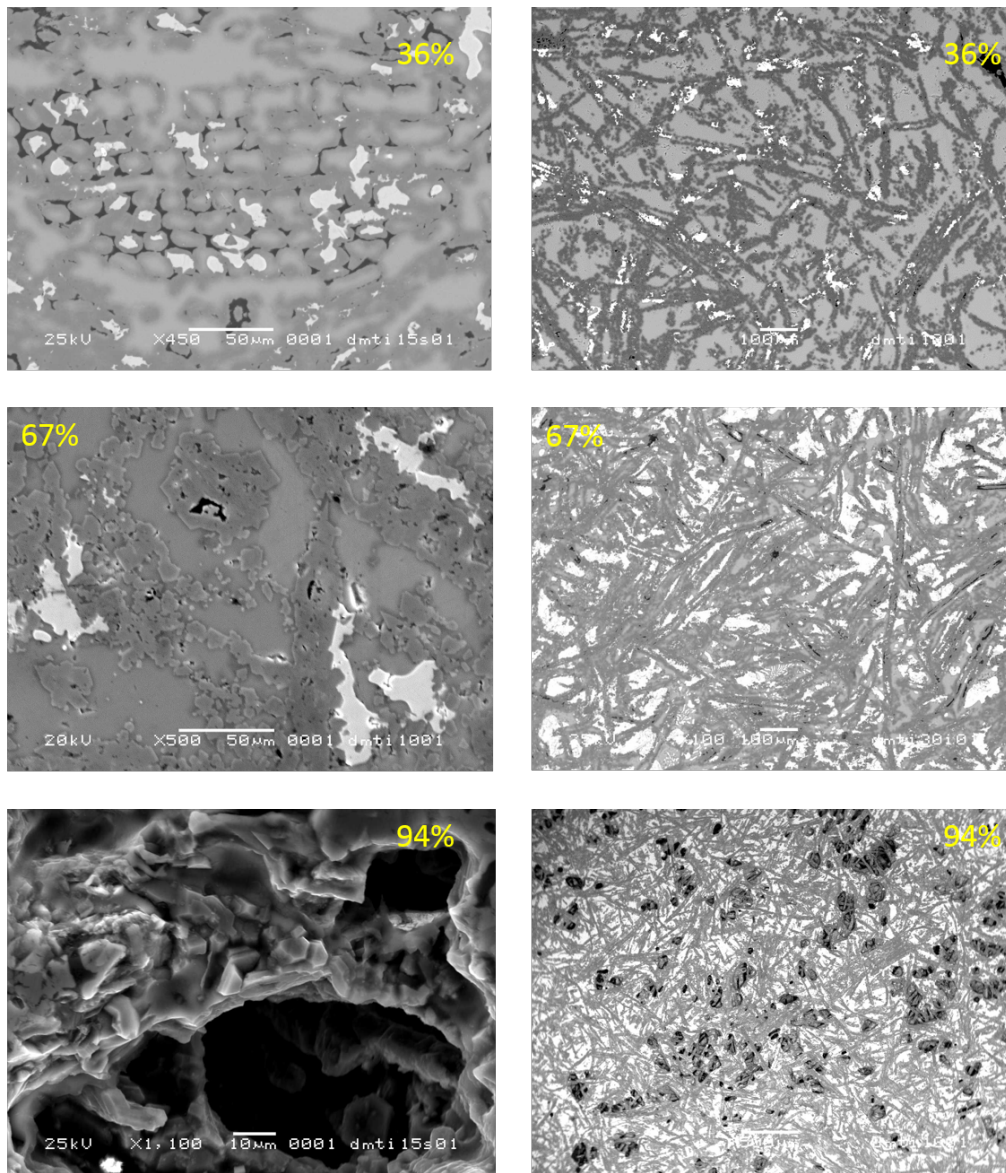
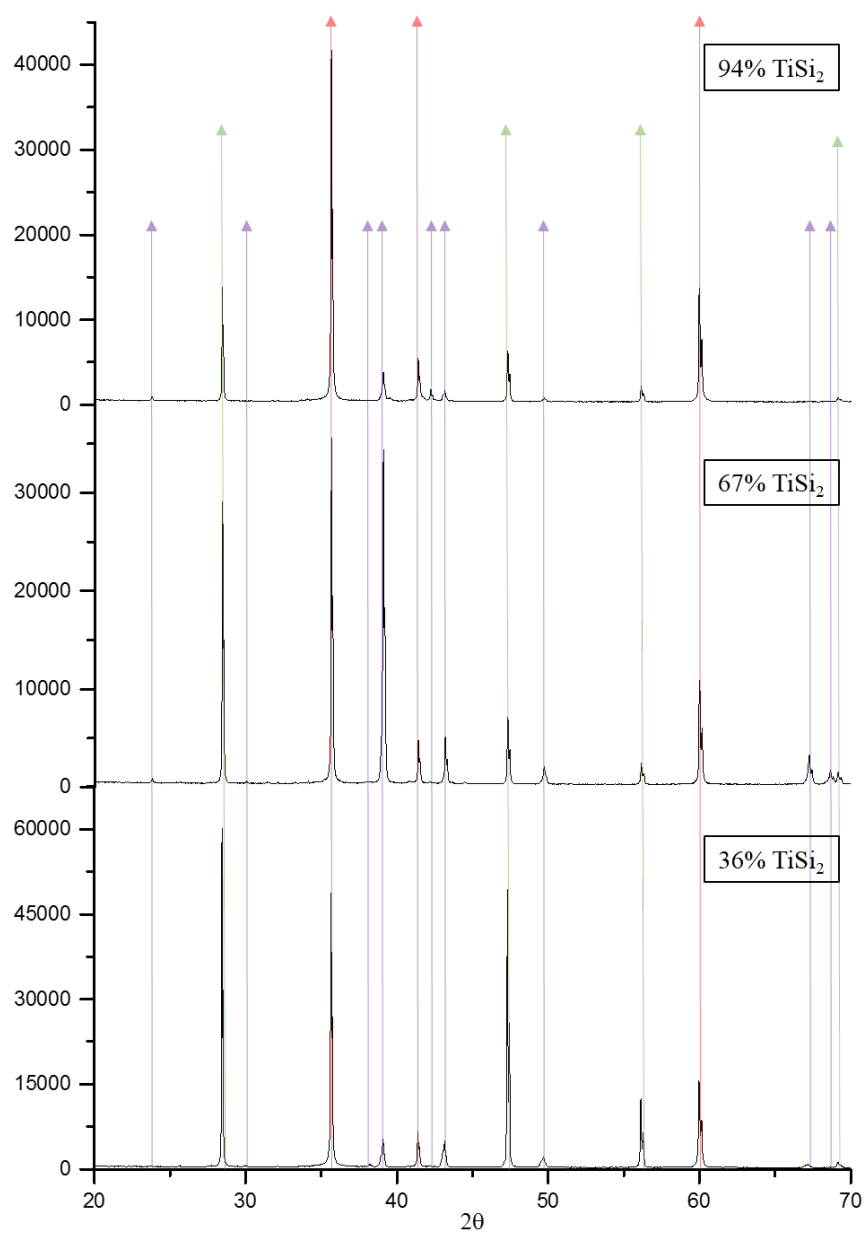


Figura 2.5.19: Temperatura infiltración sistema $SiC/Si/TiSi_2$.



Imágenes SEM del corte transversal en la columna de la izquierda, y longitudinal en la de la derecha. En ellas se distinguen claramente las tres fases esperadas, algo de carbón remanente y poros. En la imagen en modo SE de la muestra con más alto contenido en $TiSi_2$, donde se enfoca a un poro se distinguen perfectamente los granos de SiC.

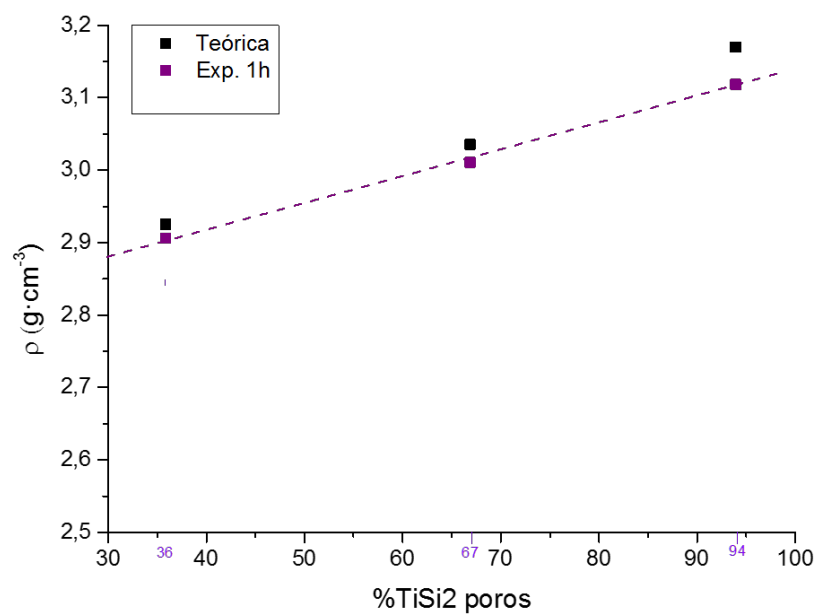
Figura 2.5.20: Imágenes SEM sistema $SiC/Si/TiSi_2$.

Figura 2.5.21: Difractogramas de las muestras en el sistema $SiC/Si/TiSi_2$

Así las condiciones de infiltración pueden resumirse en:

1. Curva de calentamiento-enfriamiento con una temperatura de *plateau* 50°C por encima de la temperatura de *liquidus*, tomando como tal, la más alta entre la que corresponde a la mezcla infiltrante o la que corresponde a la mezcla esperada para formar los compuestos en las proporciones deseadas en el interior de los poros, con una temperatura intermedia de al menos 150°C menor a aquélla.
2. Tiempo de permanencia en el *plateau* de una hora.

En la gráfica de la figura 2.5.22 se tienen las densidades de las distintas muestras. Se observa como están por debajo del valor teórico, que al igual que el caso anterior, se deberá a que no todo el carbón ha sido consumido o no todos los poros se han rellenado.

Figura 2.5.22: Densidades sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$.

Capítulo 3

De la identificación, cuantificación y análisis de las fases cristalinas.

3.1. Introducción.

Establecidas las condiciones de infiltración para ambos sistemas, se van a caracterizar microestructuralmente muestras con distintas composiciones en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ infiltradas con éxito, así como cuantificar y analizar sus fases cristalinas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y fluorescencia de rayos X, sin necesidad de usar métodos de análisis gravimétricos. El propósito es poner en valor técnicas no destructivas que ahorren costes y tiempo.

La descripción detallada de cada una de las técnicas empleada así como la des-

cripción de los equipos empleados se encuentran en el apéndice G. Pero las técnicas de refinamiento para la cuantificación y análisis microestructural a partir de los difractogramas de rayos X, se van a detallar a continuación.

Los paquetes informáticos usados para cuantificar y caracterizar las fases cristalinas a partir de los difractogramas de rayos X han sido el DIFFRAC.EVA o EVA¹ y el DIFFRAC.SUITE TOPAS o TOPAS² ambos de la casa *Bruker*.

3.2. Técnicas de refinamiento: cuantificación y análisis microestructural

La difracción de rayos X se ha empleado desde los años treinta del siglo pasado no solo para analizar y calcular estructuras cristalinas, sino también para estimar cuantitativamente cada una de las fases presentes en una muestra problema, dado que la intensidad de sus picos característicos es función de la abundancia de cada una de ellas³.

En sus orígenes estos métodos cuantitativos necesitaban de patrones de difracción, obtenidos a partir de muestras cristalinas de extrema pureza, con los que comparar el difractograma de la muestra problema, quedando su estudio restringido a un número reducido de picos. Los métodos de ajuste completo del difractograma polvo o WPPF⁴ por sus siglas en inglés, no solo permitieron extender el análisis a todos los picos, sino prescindir de patrones⁵. El que ha adquirido más

¹<https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/overview/eva.html>

²<https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/overview/topas/Rietveld-analysis-software.html>

³Ver apéndice G1

⁴Whole Powder Pattern Fitting

⁵Ver apéndice G1.1

relevancia hasta la fecha ha sido el que *Rietveld* diseñó en un principio para la difracción de neutrones en 1969[51]. Construyó un modelo matemático ajustable al diagrama de difracción problema mediante el método de los mínimos cuadrados, en el que estaban contenidos tanto los aspectos estructurales de las fases cristalinas presentes en la muestra, como la geometría y óptica del difractómetro. El refinamiento *Rietveld* solventa además el problema de la superposición o solapamiento de picos, que resulta de la reducción de las tres dimensiones del espacio recíproco a una, cuando las intensidades se representan en el difractograma, tanto para los de rayos X como para los de neutrones. Esta pérdida de información, a veces accidental por una deficiente resolución espectral, o intrínseca debida a la alta simetría de los cristales, es pormenorizada en el modelo matemático de *Rietveld* al tomar en lugar de el área bajo los picos su perfil, siempre y cuando se encuentre una función que describa satisfactoriamente dicho perfil de intensidades para todo el espectro; así como la *Gaussiana* se ajusta perfectamente al perfil de los picos en los difractogramas de neutrones. *Rietveld* describió la intensidad de un patrón de difracción polvo mediante la siguiente ecuación:

$$y_i^{cal.} = S_F \sum_{j=1}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k \cdot |F_{k,j}|^2 \cdot H_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) \cdot P_{k,j} \cdot A_j + fondo_i \quad (3.2.1)$$

Que no es más que, la contribución de intensidades de todas las reflexiones *Bragg* del haz difractado en un punto i dado del difractograma, más la contribución del fondo a dicho punto. Donde:

S_j Este es el término clave para la cuantificación *Rietveld*, el factor de

escala:

$$S_j = S_F \frac{f_j}{V_j^2}$$

donde S_F es la intensidad del haz, f_j la fracción de volumen de la fase cristalina j , y V_j el volumen de la celda unidad de la misma.

L_k

Es el factor de Lorentz. El máximo de un pico bien definido en un patrón de difracción coincide con el valor máximo de intensidad y coincide con el ángulo para el cual la reflexión de *Bragg* se cumple estrictamente. Pero el pico dista mucho de ser una delta de *Dirac*, la intensidad es apreciable para ángulos que se desvían sutilmente de aquel para el cual ha de cumplirse la condición de *Bragg*. Luego los puntos de la red recíproca no pueden considerarse como puntos matemáticos de tamaño infinitesimal, así como tampoco las esferas de *Edwald* son de tal espesor (Ver figura G.1.3). Nótese que esta intensidad no es más que el número de cuentas, la cantidad de energía, que un detector de apertura finita es capaz de captar del haz cónico reflejado por la muestra. La cantidad de fotones que reciba el detector será inversamente proporcional al ángulo entre el haz incidente y dispersado, y a la orientación de los cristales:

$$L = \frac{1}{2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

con θ el ángulo de *Bragg*. Normalmente el haz de rayos X incidente está polarizado, siendo necesario introducir algún término en el factor de *Lorentz* que dé cuenta del efecto:

$$P = 1 + \cos^2 \theta_m \cdot \cos^2 2\theta$$

donde $\cos^2 \theta_m$ es la corrección de polarización del monocromador y θ_m es el ángulo de salida del haz tras atravesar el monocromador. Resultando la expresión para el factor[52]:

$$L_k = \frac{1 + \cos^2 \theta_m \cdot \cos^2 2\theta}{2 \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

En el caso de no usar monocromador $\cos^2 \theta_m = 1$.

$F_{k,j}$

Es el factor geométrico de estructura, cuya expresión incorpora más sutilezas que la expresión desarrollada en el apéndice G.1:

$$|F_{k,j}|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N \cdot f_n \cdot e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta_k}{\lambda^2}} \cdot e^{i \cdot \phi_k} \right|^2$$

Donde:

- m_{hkl} es la multiplicidad de una reflexión dada
- f_n es el factor de dispersión atómica
- $e^{-B \cdot \sin^2 \theta \cdot \lambda^{-2}}$ es el factor de temperatura sobre la intensidad integral de una reflexión, que contempla la agitación térmica del átomo como posible fuente de la perdida de coherencia del haz difractado. Este efecto crece cuando disminuye la distancia interplanar, esto es, valores altos de hkl . Donde B :

$$B = 8 \cdot \pi^2 \cdot U^2$$

y U^2 el desplazamiento cuadrático medio que puede considerarse isótropo o anisótropo.

- ϕ_m es la fase de los centros dispersores respecto al eje de coordenadas:

$$\phi_m = 2\pi (h \cdot a_m + k \cdot b_m + l \cdot c_m)$$

$P_{k,j}$

El factor de textura. Corrige el efecto de las orientaciones especialmente favorecidas de los cristalitos frente a una dirección cristalográfica dada. En tal caso, si los cristalitos no están orientados de forma aleatoria, para cierta dirección de difracción habrá una mayor cantidad de planos contribuyendo a un mismo pico, presentando la muestra lo que se conoce como textura. La diferencia relativa de intensidades, cuando la muestra presenta o no textura, resulta ser un observable muy útil cuando la muestra es sometida a cambios físicos y químicos, revelando anisotropías en su estructura. Son dos los métodos usados en esta memoria para corregir su efecto. El primero propuesto por *Dollase* (1986) basado en las funciones de *March* (1932), conocido como la aproximación de *March-Dollase*[53, 54], describe la distribución de densidad de polo⁶ que generaría la rota-

⁶Es posible determinar la textura en una muestra a partir de la variación en la intensidad de cada una de las reflexiones al cambiar la posición de ésta respecto del haz de rayos X incidente. Y su cuantificación vendrá dada como la razón entre la fracción de volumen que ocupan los cristalitos que están orientados según una dirección cristalográfica preferente en una muestra con textura, y de aquella cuyos cristalitos están totalmente orientados al azar. Describiendo la orientación de cada cristalito en función de las coordenadas esféricas (θ, φ) , respecto de un eje sobre el que puede rotar la muestra al que se denomina polo, si dV es el volumen de los cristalitos cuyo polo está dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$ en la dirección (θ, φ) , la densidad de polo para esa dirección se define como:

$$W(\theta, \varphi) = \frac{dV}{V_0} \cdot \frac{4\pi}{d\Omega}$$

Donde V_0 es el volumen total de los cristalitos iluminados por el haz. Si α es el ángulo entre el eje polar y el vector de dispersión $\vec{k} - \vec{k}_0$, la intensidad medida para una reflexión hkl dada, será proporcional al valor promedio de la densidad de polo a lo largo del círculo O , intersección entre el cono de ángulo 2α y la esfera unidad descrita por las coordenadas (θ, φ) :

$$I_{obs}^{hkl} = \overline{W}(hkl, \alpha) I_{ideal}^{hkl}$$

ción de un sólido rígido compuesto por cristalitos de forma asimétrica sobre un volumen de simetría axial, que para una geometría *Bragg-Brentano* viene dada por la función:

$$P_{k,j} = \frac{1}{m_k} \cdot \sum_{n=1}^{m_k} \left(\tau^2 \cdot \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{\tau} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

Esta expresión es esencialmente una modificación del factor de multiplicidad de reflexiones m_k , en función de la razón τ entre los ejes mayor y menor de un elipsoide de geometría cilíndrica, y del ángulo α_n que forma el vector dispersión y el polo, donde la suma se extiende sobre todos los planos de reflexión equivalentes. El parámetro a ajustar mediante *Rietveld* es τ y su desviación con respecto a la unidad determina el grado de texturización, de manera que si es mayor, la muestra presentará orientaciones preferentes paralelas a la dirección axial, y si es menor normales a ella. El segundo método expresa la texturización mediante el desarrollo en función de armónicos esféricos simetrizados⁷ de la densidad de polo[55]:

$$P_{k,j} = \sum_{lm} C_{lm} Y_{lm}(\theta_k, \varphi_k) P_l(\cos \alpha)$$

donde son C_{lm} son los parámetros refinables, (θ_k, φ_k) las coordenadas esféricas y α , el ángulo que forma el vector dispersión y el polo. Según la *Ley de Friedel*, para patrones de difracción centrosimétricos, independientemente de la simetría del cristal, solo contribuyen a la intensidad los armónicos de orden par.

⁷Los armónicos esféricos simetrizados se obtienen de los armónicos esféricos habituales de la física-matemática mediante su adaptación al requisito de invarianza ante las operaciones de simetría del grupo puntual del sistema a estudiar.

A_j Es el factor de absorción que depende de la geometría y del tamaño de la muestra. Se espera que su valor sera proporcional al ángulo de difracción, pero para una muestra gruesa en la geometría *Bragg-Brentano* es inversamente proporcional al coeficiente de absorción lineal de la muestra:

$$A_j = \frac{1}{2\mu}$$

Así que este factor puede obviarse cuando se normalizan todas las intensidades del espectro.

H_j Es la función que ajusta los picos de difracción. Si se aproxima la forma de los picos a una función simple como una *Gaussiana* o una *Lorentziana*, o incluso a la convolución de ambas como la *Voigt* o la *Pseudo-Voigt*, ninguna de ellas es capaz de cubrir el rango completo 2θ con éxito. Para ángulos de dispersión bajos los efectos instrumentales generan una asimetría en la anchura a media altura de cada pico que la función gaussiana no puede modelar, y para ángulos altos donde los efectos de la dispersión espectral se acentúa, tanto la *Lorentziana* como las *Voigt* no acaban de ajustar. Otras más refinadas como las *Pearson VII* o *Pearson VII* dividida, corrigen a las funciones simples para todo el rango, pero al igual que aquellas, los parámetros ajustables que controlan la forma del pico siguen sin tener significado físico, no siendo posible establecer una relación con los parámetros instrumentales. Sin embargo el modelo llamado de parámetros fundamentales (FPPA: *Fundamental Parameters Analysis*) define la forma del pico en términos de las dimensiones del difractómetro y de las características de la muestra[56]. En este modelo la intensidad observada resulta de la convolución de las funciones que interpretan las contribuciones instrumentales $g(2\phi)$

y de la muestra $f_{hkl}(2\phi)$:

$$h_{hkl}(2\theta_i) = f_{hkl}(2\theta_i) \otimes g(2\theta_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{hkl}(2\phi_i) \cdot g(2\theta_i - 2\phi_i) d2\phi$$

La ventaja con respecto a las funciones anteriores reside no solo en la mejora de la precisión del análisis del difractograma, sino en que es capaz de caracterizar bien la contribución instrumental a partir de un patrón sintético, siendo posible determinar si la resolución del difractómetro es la óptima, y medir con mayor exactitud las contribuciones microestructurales de la muestra a la forma de los picos. La contribución instrumental es a su vez la convolución de las distribución de longitudes de onda del haz incidente con toda una serie de funciones que describen la geometría del difractómetro.

fondo_i La función mas usada para caracterizar el fondo es una función polinómica del tipo:

$$fondo(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n$$

donde N_b es el grado del polinomio y a_n los coeficientes.

El método propuesto por *Rietveld* necesita de las coordenadas atómicas para poder calcular las intensidades de cada una de las reflexiones cuya suma forman el espectro patrón, y como la relación entre los parámetros e intensidad no es lineal, el modelo estructural de partida para cada fase debe de ser lo más parecido posible al real, dado que, en caso contrario, la función a minimizar llamada

residuo 3.2.2 llegaría a un falso mínimo.

$$S = \sum_i w_i (y_i^{cal.} - y_i^{obs.})^2 \quad (3.2.2)$$

Esta función, no es más que la suma ponderada, para todos los puntos del difractograma, de la diferencia entre las intensidades observadas y_i^{obs} y calculadas y_i^{cal} a partir de su modelo, donde w_i es el peso de cada observación:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i^{obs.}]}$$

Donde $\sigma[y_i^{obs.}]$ es la incertidumbre estandar[57], definida como:

$$\sigma^2[y_i^{obs.}] = \left\langle (y_i^{obs.} - \langle y_i^{obs.} \rangle)^2 \right\rangle$$

De manera que el valor real de la intensidad en el punto i —ésimo del patrón será:

$$y_i^{Real.} = y_i^{obs.} \pm \sigma[y_i^{obs.}]$$

Para el caso en que todos los fotones que lleguen al detector sean contabilizados y tenidos en cuenta su contribución a las intensidades para un punto dado:

$$y_i^{obs.} = \sigma^2[y_i^{obs.}]$$

En la década de lo ochenta empezaron a aparecer los métodos basados en la descomposición del difractograma polvo patrón o WPPD⁸, por sus siglas en inglés, como el propuesto por *Le Bail*. Al igual que el método *Rietveld*, se basa en el ajuste de un patrón calculado al perfil observado del difractograma por el

⁸Whole Powder Pattern Descomposition

método de mínimos cuadrados, la diferencia estriba en que éste no parte de un modelo estructural previo. Esto es, el método propuesto por *Rietveld* distribuye las intensidades que se solapan según las reflexiones y en las razones que el modelo estructural predice al final de cada ciclo de refinamiento, esto es, considera como buena aproximación la intensidad integral observada, o área bajo un pico dado, como aquella que separa las contribuciones para dicho pico según los valores calculados para esa intensidad integral:

$$I_{hkl}^{obs} = \sum_i \left(\frac{w_{hkl,i} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot y_i^{obs}}{y_i^{cal}} \right)$$

donde $w_{hkl,i}$ es la fracción de la contribución de la reflexión *Bragg* para el ángulo $2\theta_{hkl}$ al perfil de intensidades en el punto $2\theta_i$. La suma se extiende a todas las intensidades observadas y_i^{obs} que contribuyen al área bajo el pico. Sin embargo el método de *Le Bail* no parte de tal restricción estructural, distribuye las intensidades entre los picos que se solapan según un valor inicial arbitrario dado, parte del mismo valor $|F_{hkl}|^2$ para todas, que naturalmente, tras la primera iteración ya no tienen el mismo valor; cada reflexión se ha aproximado más o menos a su valor experimental. Así, en las sucesivas iteraciones las intensidades que se solapan se distribuyen según el resultado de la aproximación anterior, donde los picos experimentales mayores tomarán mayor fracción de las reflexiones que les corresponde que los menores. El refinamiento terminará cuando el ajuste sea estable, esto es, cuando el patrón calculado se asemeje lo más posible al experimental.

3.2.1. Cuantificación.

Gracias al término de la función descrita por *Rietveld* llamado factor de escala es posible realizar un análisis cuantitativo de las fases presentes en una muestra policristalina:

$$S_j = S_F \cdot \frac{f_j}{V_j^2}$$

Donde S_F es la intensidad del haz que depende del difractómetro, f_j es la fracción de volumen de la fase cristalina j , y V_j es volumen de la celda unidad de la fase j . Así, multiplicado y dividiendo por la densidad de dicha fase:

$$S_j = S_F \cdot \frac{\rho_j \cdot f_j}{\rho_j \cdot V_j^2} = S_F \cdot \frac{m_j}{Z_j \cdot M_j \cdot V_j}$$

Donde m_j es la masa, Z_j y M_j son el número de fórmulas y la masa por celda unidad respectivamente de la fase j .

Luego el factor de escala para cada fase cristalina obtenido al final del refinamiento *Rietveld* es proporcional a la abundancia de cada una de las especies presente en la muestra. Para obtener resultados fiables es esencial que los factores de estructura y las constantes por las que se multiplican sean los más exactos posibles, esto es, hay que cuidar las multiplicidades para los átomos en posiciones especiales: 0, 1/2, 1/3, 1/4, 1/8, etc. Así mismo, la calidad del análisis dependerá de la homogeneidad de la muestra y de la presencia de textura en la misma, en cuyo caso en la medida de lo posible es preferible su tratamiento mediante la función de *March-Dollase* o la aproximación por armónicos esféricos.

3.2.2. Análisis microestructural.

Eliminados todos los artefactos instrumentales y estimados los solapamientos entre picos, el ensanchamiento de estos últimos se debe a dos causas, el tamaño de cristalito y las deformaciones en la red cristalina. Definido cristalito como el dominio dentro de la red que contribuye coherentemente a una reflexión dada, generalmente su tamaño no corresponde con el tamaño de grano; cualquier colección de imperfecciones extendidas a lo largo del cristal, como faltas de apilamiento o una red de dislocaciones, lo puede dividir en dos o más dominios. Si bien el ensanchamiento debido a estas imperfecciones y a las fronteras de granos no depende del orden de difracción, cuando su origen radica en dislocaciones, vacantes u otros defectos puntuales, provocando deformaciones en la red, si depende de dicho orden. El problema estriba en discernir cuál es el origen del ensanchamiento, como distinguir cuál es el tipo de dislocaciones que lo causa, de ahí su difícil interpretación si no se cuenta con muestras patrón con distintos tipos de defectos para comparar[59].

La medida del tamaño del cristalito no es una medida directa, es estimada a partir del volumen de una columna perpendicular a los planos de reflexión y cuya altura L depende del número de ellos que contribuyan de forma coherente; L_{Vol} . Así, solo en el caso de una estructura cúbica para reflexiones en la dirección (h00) la altura de la columna coincidirá con la longitud de la arista del cristalito: $L_{Vol} = L_c$. Para cualquier otra dirección se obtendrá una distribución de alturas, cuyo valor medio será menor o igual al tamaño del cristalito. Si la estructura tiene forma esférica, para cualquier dirección (hkl) se obtiene una distribución de alturas donde L_{Vol} no tiene por qué coincidir con el diámetro L_0 , pero puede determinarse a partir de la forma del cristalito $L_0 = \frac{4}{3}L_{Vol}$.

A partir de un difractograma polvo solo es posible medir la altura de la columna,

para obtener el tamaño del cristalito es necesario hacer correcciones dependiendo de cada dirección de reflexión. *Scherrer* en 1918 observó que el ensanchamiento de los picos varía inversamente con el tamaño del cristalito según la ecuación que lleva su nombre[60] :

$$\Gamma = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

donde Γ es la anchura a media altura o FWHM⁹ eliminados los artefactos instrumentales, λ la longitud de onda, θ el ángulo de difracción de *Bragg* y ε el tamaño aparente del cristalito. *Scherrer* introdujo una constante k que lleva su nombre para poder relacionar el valor promedio L_{Vol} con ε :

$$\Gamma = \frac{k \cdot \lambda}{L_{Vol} \cdot \cos \theta}$$

Años más tarde *Stokes y Wildson* (1942) usaron el concepto de anchura integral β , definida como la anchura del rectángulo cuya altura y área son idénticas a la del pico de difracción, para describir la ecuación de *Scherrer* de forma que fuera independiente de la forma del cristalito¹⁰[61]:

$$\beta = \frac{\lambda}{L_{Vol} \cdot \cos \theta}$$

Dos años más tarde, usando el mismo concepto, encontraron la dependencia del ángulo de difracción con la contribución al ensanchamiento de los picos de las microdeformaciones generadas por defectos puntuales y dislocaciones[62]:

$$\beta = 4e_0 \tan \theta \quad (3.2.3)$$

⁹Full width at half maximum

¹⁰Nótese que bastó tomar la constante de *Scherrer* como la unidad

donde e_0 es la deformación promedio. Obsérvese que ambas contribuciones presentan distinta dependencia con θ , luego ambos efectos son discernibles.

Existen varios métodos para determinar las contribuciones a las anchuras de picos, mediante la integración simple de la anchura, aplicando transformadas de *Fourier* o mediante el método *Doble-Voigt*. Este último, introducido en 1980 por *Langford* y desarrollado por *Balzar*[52, 59], es el usado por el paquete informático TOPAS. Este ajusta los picos a la función *Voigt*, obteniéndose para cada uno, una componente *Gaussiana* β_G y otra *Lorentziana* β_L para la anchura. Conocida la contribución experimental gracias a los parámetros fundamentales, mediante el método de deconvolución propuesto por *Williamson y Hall* (1953)[63], basado en la representación gráfica de la función 3.2.4 para ambas componentes, se discrimina la contribución a la anchura debida al tamaño de cristalito tomando la ordenada en el origen solo para la contribución *Lorentziana*, mientras que la contribución de la deformación promedio se toma de la combinación de las pendientes para ambas contribuciones.

$$(\beta_{obs.} - \beta_{int.}) \cos \theta = \frac{\lambda}{L_{Vol}} + 4 \cdot \varepsilon \sin \theta \quad (3.2.4)$$

TOPAS ofrece tanto el L_{Vol} en función de la $FWHM$ como de β , la primera necesita de la definición de la constante de *Scherrer* para cada fase, luego los resultados aquí expuestos se han tomado en función de la segunda. Si embargo e_0 se ha calculado en función de $FWHM$, y ofrece la razón $\Delta d/d$ con una probabilidad del 50 % en comparación con la red sin distorsionar, donde d sería la distancia interplanar de la red sin distorsionar.

3.2.3. Bondad de los refinamientos.

Siendo la comparación gráfica entre los difractogramas experimental y calculado la mejor manera de saber si se ha realizado un buen ajuste, se definen las siguientes expresiones para intentar valorar desde un punto de vista estadístico cómo de bien se ajustan los modelos cristalográficos propuestos al difractograma problema, opción mucho mas razonable y útil, cuando hay que examinar numerosos difractogramas con las mismas fases, y realizar sobre cada uno de ellos distintos refinamientos como es el caso.

El **factor R del perfil ponderado** o R_{wp} (*Weighted Profile R-Factor*)[64]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i^{cal.} - y_i^{obs.})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs.})^2}}$$

Nótese que su valor no depende del valor absoluto de las intensidades, pero si del fondo, cuando mayor sea este más fácil sera reducir su valor. Esto es, si en el numerador la diferencia $(y_i^{cal.} - y_i^{exp.})$ suprime su influencia, en el denominador subsiste.

En el caso de dar con el modelo ideal, aquel para el cual cada reflexion cumpla:

$$\sigma^2[y_i^{obs.}] = \langle (y_i^{cal.} - y_i^{obs.})^2 \rangle \Rightarrow \langle w_i (y_i^{cal.} - y_i^{obs.})^2 \rangle = 1$$

Los valores de $\sigma^2[y_i^{exp.}]$ seran los correctos, obteniéndose el mejor valor posible de R_{wp} para un determinado número de parámetros refinables, pasando a denominarse en tal caso **factor R esperado** o $R_{exp.}$ (*R-Factor Expected*)[64]:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N}{\sum_i w_i (y_i^{obs.})^2}}$$

Donde N es el número de datos observables; los más puristas suelen restarle el número de parámetros refinables, pero este número suele ser despreciable comparado con N .

La razón entre estos dos factores R , conocida en el refinamiento de estructuras monocristalinas como **bondad de ajuste** o *GOF* (*Goodness of fit*), es definida como χ^2 en los refinamientos de los difractogramas polvo de muestras policristalinas[64]:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_i^{cal.} - y_i^{obs.})^2}{\sigma^2[y_i^{obs.}]}$$

El valor de ésta no debe ser nunca menor que la unidad; el valor de R_{wp} nunca será menor que R_{exp} . En el caso de que se tengan valores por debajo de la unidad, o bien se han sobreestimado las incertidumbres estándar $\sigma[y_i^{obs.}]$, o el número de parámetros es tan elevado que están ajustando incluso el fondo. Tampoco un valor muy próximo a la unidad asegura que el modelo usado sea el correcto, ya que puede ser que los datos experimentales no sean los suficientes para satisfacerlo, i.e., que al ser aquel más complejo, necesite mayor número de datos para un ajuste óptimo. Si los valores de χ^2 superan con creces la unidad puede que el modelo este incompleto y no sea capaz de interpretar defectos sistemáticos en los datos, o simplemente el modelo sea incorrecto, pero tambien puede ocurrir, que aun siendo el modelo razonable, los valores para $\sigma[y_i^{obs.}]$ hayan sido subestimados, esto es, que los datos experimentales sean tan precisos que las mínimas imperfecciones en el ajuste sean mayores que la incertidumbre estandar. Lo mejor que puede hacerse en estos casos es comparar la bondad de los ajustes *Rietveld* con *Le Bail* u otro que no necesite de un modelo estructural, de manera que si el desajuste entre los R_{wp} o χ^2 obtenidos para un mismo patrón para ambos refinamientos es muy bajo, queda poco margen para mejorar los modelos cristalograficos pero si es susceptible de mejora el perfil de los picos y el fon-

do. Si por el contrario la diferencia es muy alta, el ajuste por *Le Bail* es mejor, entonces sí hay problemas cristalográficos sistemáticos en el modelo[65].

Aparte del método gráfico y estadístico, existe un tercero que *Rietveld* derivó de cómo se calculan los llamados factores ***R de Bragg*** en sistemas monocristalinos; a partir de la razón entre los factores de estructura experimental y calculado. Dado que debido al posible solapamiento de picos no es posible determinar el factor de estructura experimental para un valor 2θ dado del difractograma policristalino, *Rietveld* solventó el problema obteniendo un factor R_{Bragg} promediado con el factor de estructura calculado[51]:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{exp.} - F_{hkl}^{cal.}|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^{exp.}|}$$

De manera que cuanto más se acerque el valor calculado al experimental mejor será el ajuste.

3.3. Procedimiento experimental.

3.3.1. Difracción de rayos X

Se tomaron muestras con forma de paralelepípedo de todas las piezas fabricadas con éxito, lo suficientemente grandes para que en los espectros no apareciese la contribución del portamuestras, asegurando que las caras de mayor área, una correspondiese con la vista transversal y otra con la longitudinal. Estas caras sobre las que se hizo incidir el haz, fueron primero lijadas y luego pulidas con pasta de diamante hasta $3\mu m$.

La obtención de los espectros fué realizada por el personal técnico del servicio de rayos X del C.I.T.I.U.S.¹¹

Para identificar cada una de las fases cristalinas presente en cada difractograma se realizó un análisis previo con el paquete DIFFRAC.EVA. De tal análisis se obtuvo el grupo espacial de cada fase y sus parámetros de red, datos de partida necesarios para el análisis microestructural *Le Bail* que se realizará con el paquete TOPAS. Los resultados de este refinamiento, en concreto los parámetros de red y el volumen de la celda unidad, fueron cotejados con las bases de datos cristalográficas, para escoger los modelos estructurales óptimos de cada unas de las fases presentes en los difractogramas para el mejor refinamiento *Rietveld* posible, que se realizará también con TOPAS. Las bases cristalográficas cotejadas han sido la *Crystallography Open Database* y la *Pearson's Crystall Data*.

A continuación se describe el protocolo seguido para cada uno de los refinamientos:

Protocolo LeBail. En primer lugar hay que introducir y especificar todos los datos referentes al difractómetro y a la muestra:

- Elección del perfil de emisión. En este caso: K_{α} del Cu
- Fondo. Se toma como función del fondo el polinomio de Chebychev de orden cuatro como norma. Si el difractograma presenta cierta pendiente en los valores más bajos para 2θ se contraresta con la opción $\frac{1}{x} Bkg$.
- Introducción de los parámetros instrumentales aportados por el equipo técnico.

¹¹ Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla

- Corrección de cero del origen de los picos, y dar el mismo valor de cero al factor de polarización de Lorentz en ausencia de monocromador, como es el caso.
- Adición de las fases presentes en cada muestra identificadas mediante DIFFRACC.EVA, especificando para cada una de ellas el grupo espacial y tomar como valores iniciales los parametros reticulares sugeridos por este paquete.

La secuencia de refinamiento comienza con el refinamiento del cero. Esto es, fijando todos los parámetros se hace correr el programa para establecer el origen de los picos. Establecido este valor, se liberan todos los demás parámetros ajustables para cada fase: parámetros de red, tensiones residuales, tamaño de cristalito, etc... Se hace correr de nuevo el programa, y finalizada la iteración, habrán de ser eliminados todos aquellos parámetros cuyos valores superen los máximos y mínimos establecidos. Este proceso de selección de los parámetros ajustables finalizará cuando el refinamiento converja al mínimo y los parámetros ajustables estén dentro de los márgenes establecidos. En dicho momento se tomará el ajuste como válido y se anotarán los resultados para el posterior análisis.

Protocolo Rietveld El protocolo seguido por el refinamiento *Rietveld* es semejante al anterior. Obtenidos los modelos estructurales óptimos para cada una de las fases, se comienza con el refinamiento del cero, y luego con el resto de los parámetros al igual que en el caso anterior. Si finalizado el proceso de selección de los parámetros ajustables el refinamiento converge, pero la R-Bragg de una o varias de las fases es alta¹², es posible introducir nuevos parámetros

¹²Será considerado un valor alto aquel que exceda de la decena, dado que las muestras distan mucho de lo que en difracción de rayos X es considerado como polvo

para modelizar mejor el perfil de los picos, como el factor de temperatura o las orientaciones preferentes, esta última con dos aproximaciones posibles, los armónicos esféricos o March-Dollase. Introducidos estos nuevos parámetros, la iteración convergerá a un nuevo mínimo, donde los valores de los parámetros seleccionados en un principio divergerán muy poco de aquellos obtenidos en ausencia de los nuevos. En dicho momento se tomará el ajuste como válido y se anotarán los resultados para el posterior análisis.

3.3.2. Fluorescencia de rayos X

Con esta técnica es posible determinar las proporciones de los elementos químicos que componen la muestra, no sus fases cristalinas. Así para el sistema $SiC/Si/Al$, la única fase para la que es posible determinar su abundancia directamente con esta técnica es el aluminio, ya que si bien hay silicio libre, con esta técnica es imposible determinar qué cantidad del mismo forma el SiC , puesto que *a pesar de ser aplicable a cualquier elemento químico con número atómico mayor que 4 (berilio), en los espectros comerciales la zona de aplicación está limitada hasta el número atómico 9 (flúor)*¹³, quedando excluido el carbono.

Sin embargo, dando como cierta la cantidad de aluminio presente, sabiendo la fracción de volumen de esta fase en los poros es posible determinar la cantidad de silicio en la muestra considerando que el volumen de poros ha sido llenado completamente y en las proporciones deseadas. Así del total de Si determinado por esta técnica, parte será la fracción en peso que rellena los poros junto al aluminio y el resto formará el carburo de silicio. De la misma forma, ocurre para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$, donde a partir del porcentaje en peso del titanio es posible estimar el resto.

¹³<http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/servicios>

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido en combinación con EDX

Con esta técnica no sólo se pretende estudiar la microestructura de las muestras obtenidas para verificar hasta qué punto se ha replicado la morfología de las preformas carbonosas, e identificar cada una de las fases presentes, también es posible cuantificarlas por segmentación de tonalidades de grises sobre imágenes BSE de alto contraste.

Para estudiar la microestructura se han empleado tanto microscopios electrónicos de filamento como de emisión de campo¹⁴. Las probetas obtenidas de las muestras, fueron cortadas, lijadas y pulidas con pasta de diamante de hasta $3\mu\text{m}$ para los microscopios de filamento, y con pasta de un cuarto de micra para el de emisión de campo. Sus superficies fueron cuidadosamente limpiadas con etanol justo antes de su estudio.

La cuantificación mediante análisis de imagen, se realizó sobre al menos 20 imágenes en modo BSE, con alto contraste, bajo el mismo potencial acelerador e idéntica magnificación, tanto para la cara longitudinal como la transversal, capturadas al azar en probetas obtenidas de distintas zonas de una misma muestra. El análisis de las imágenes se realizó con la ayuda del paquete informático *Imagen J* [66], segmentando los grises a partir del histograma obtenido de cada imagen.

¹⁴Ver apéndice G3

3.4. Resultados

3.4.1. Difractogramas y bondad de los refinamientos.

En la serie de figuras que van de la 3.4.1 a la 3.4.6, se recogen los espectros de difracción de rayos X empleados en los análisis para el sistema $SiC/Si/Al$, y para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$. En cada uno se identifican tanto las fases como los planos principales de reflexión de cada una de ellas.

Si bien para cada sistema aparecen justo los picos de las fases esperadas, nótese que, a pesar de haber utilizado el mismo difractómetro en todas las muestras, no se obtienen los mismos difractogramas cuando el haz incide sobre la vista transversal y longitudinal en probetas de la misma muestra. Además, en las muestras con aluminio, excepto para las que contiene menor cantidad de este metal en sus poros, ha sido necesario el uso de dos polimorfismos del SiC para cubrir los picos pertenecientes a esta fase: la estructura hexagonal 4H-SiC con grupo espacial $p63mc(186)$ y el único posible politipo en la estructura cubica, 3C, con grupo espacial $F23(196)$, denominados cada uno en el texto como αSiC y βSiC respectivamente. El politipo beta del SiC junto a la cubica que corresponde al silicio, $Fd-3m(186)$, son las estructuras cristalinas que se han empleado en todos los difractogramas para los ajustes en ambos sistemas. Así mismo, se ha usado la estructura cubica $Fm-3m(225)$ para el aluminio y la $Fddd(70)$ ortorómbica del $TiSi_2$ para todos los difractogramas del sistema $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ respectivamente.

Estas estructuras cristalinas son escogidas tanto para el ajuste *Le Bail* como *Rietveld*, donde para éste último, los refinamientos se han realizado a partir de estructuras patrón cuyos volúmenes de celda unidad eran los más parecidos a los

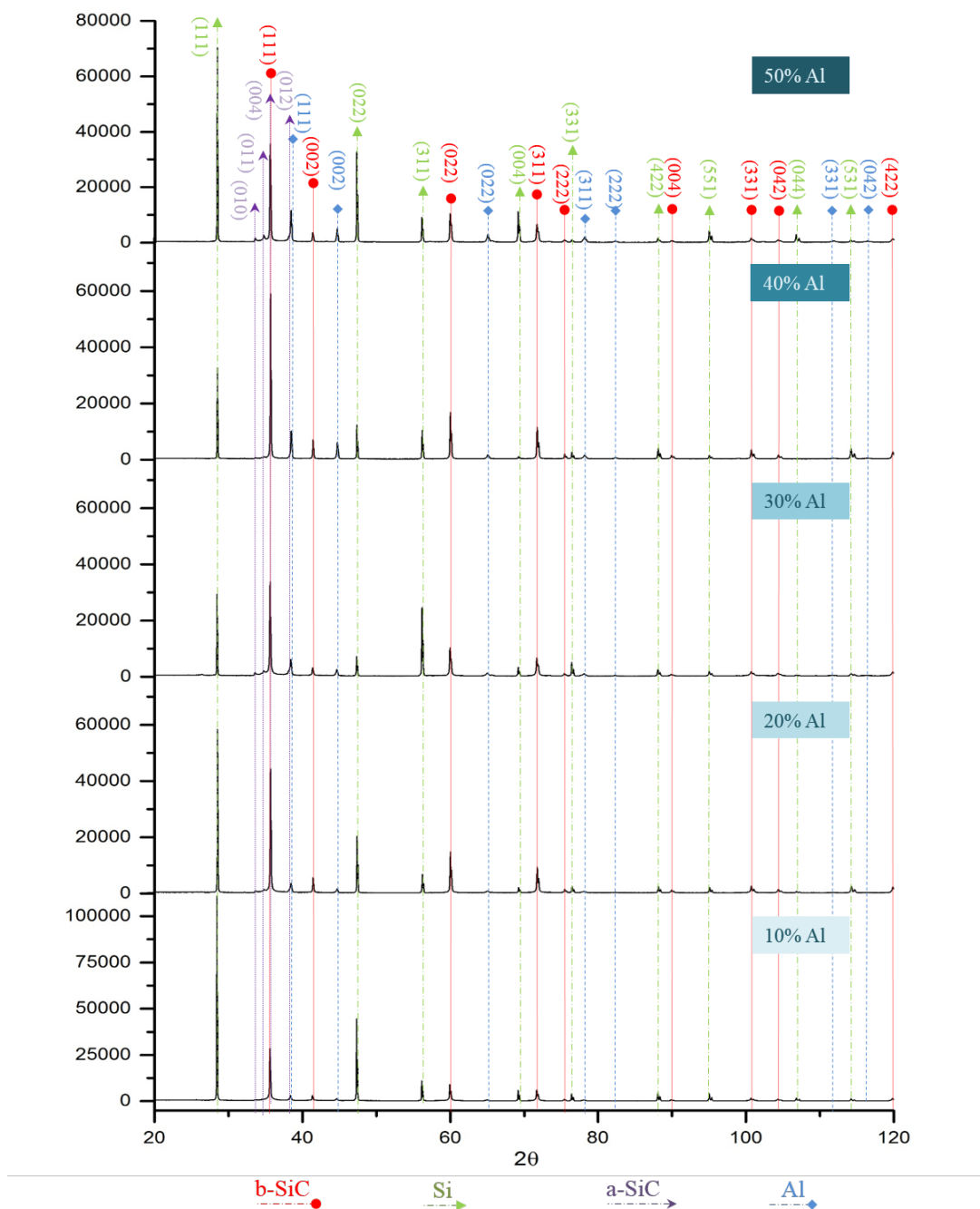


Figura 3.4.1: Difractogramas del sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{Al}$ sobre corte longitudinal para un tiempo de infiltración de 1h.

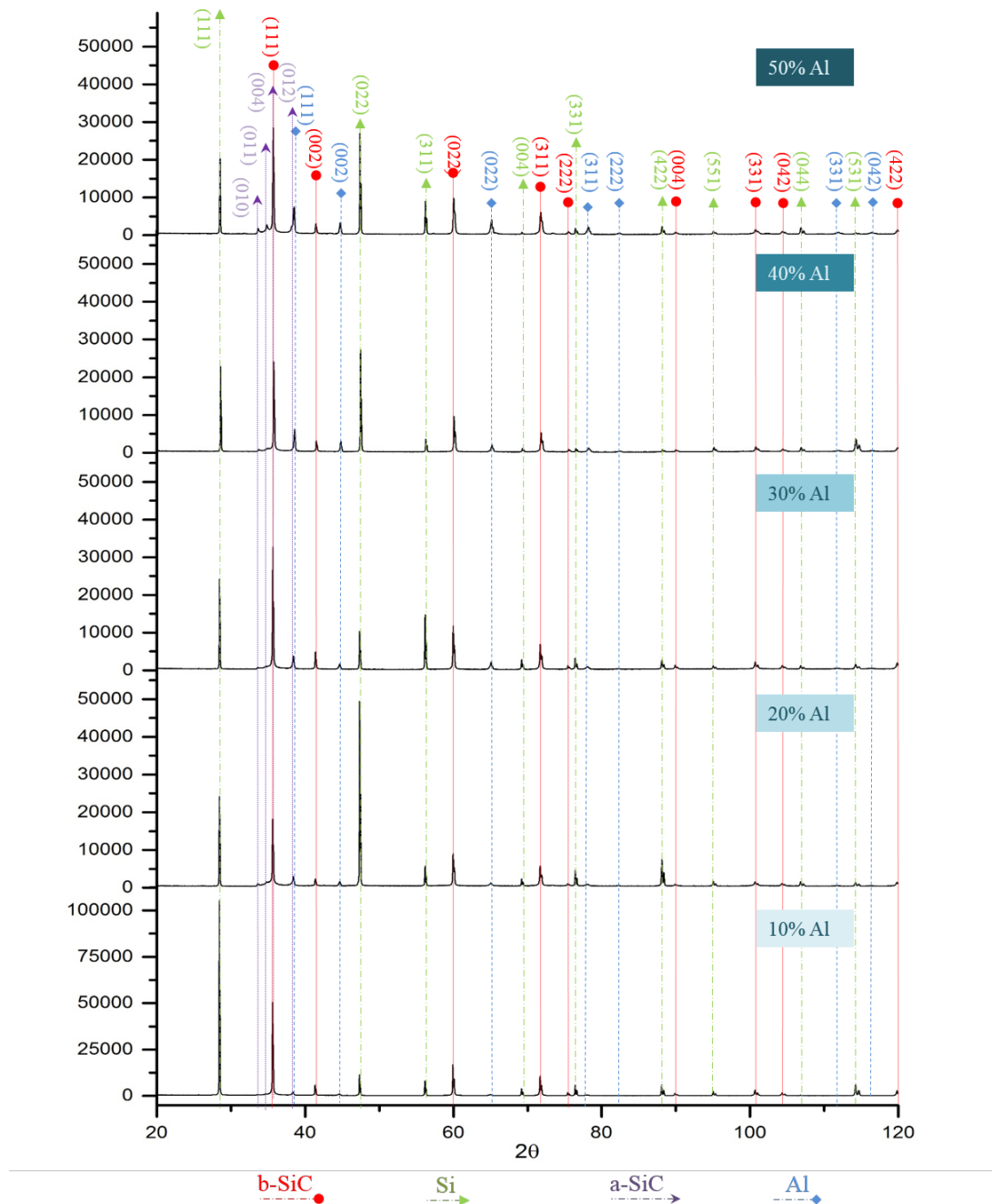
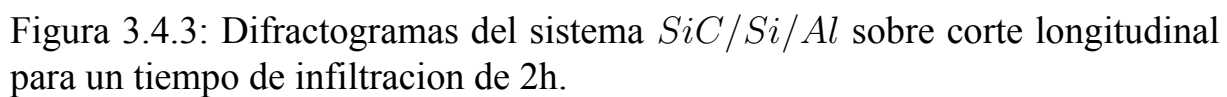


Figura 3.4.2: Difractogramas del sistema $SiC/Si/Al$ sobre corte transversal para un tiempo de infiltración de 1h.



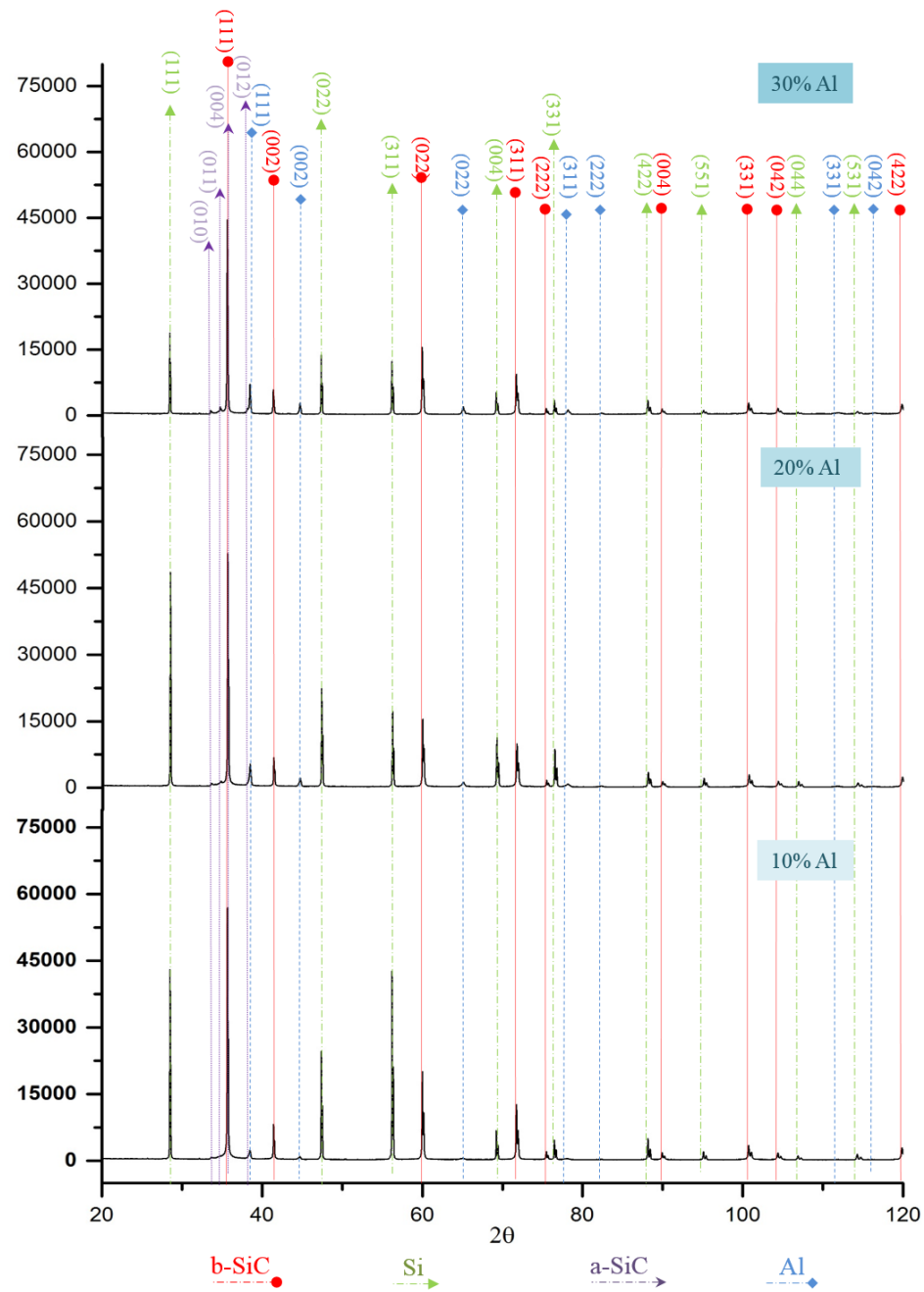


Figura 3.4.4: Difractogramas del sistema $SiC/Si/Al$ sobre corte transversal para un tiempo de infiltracion de 2h.

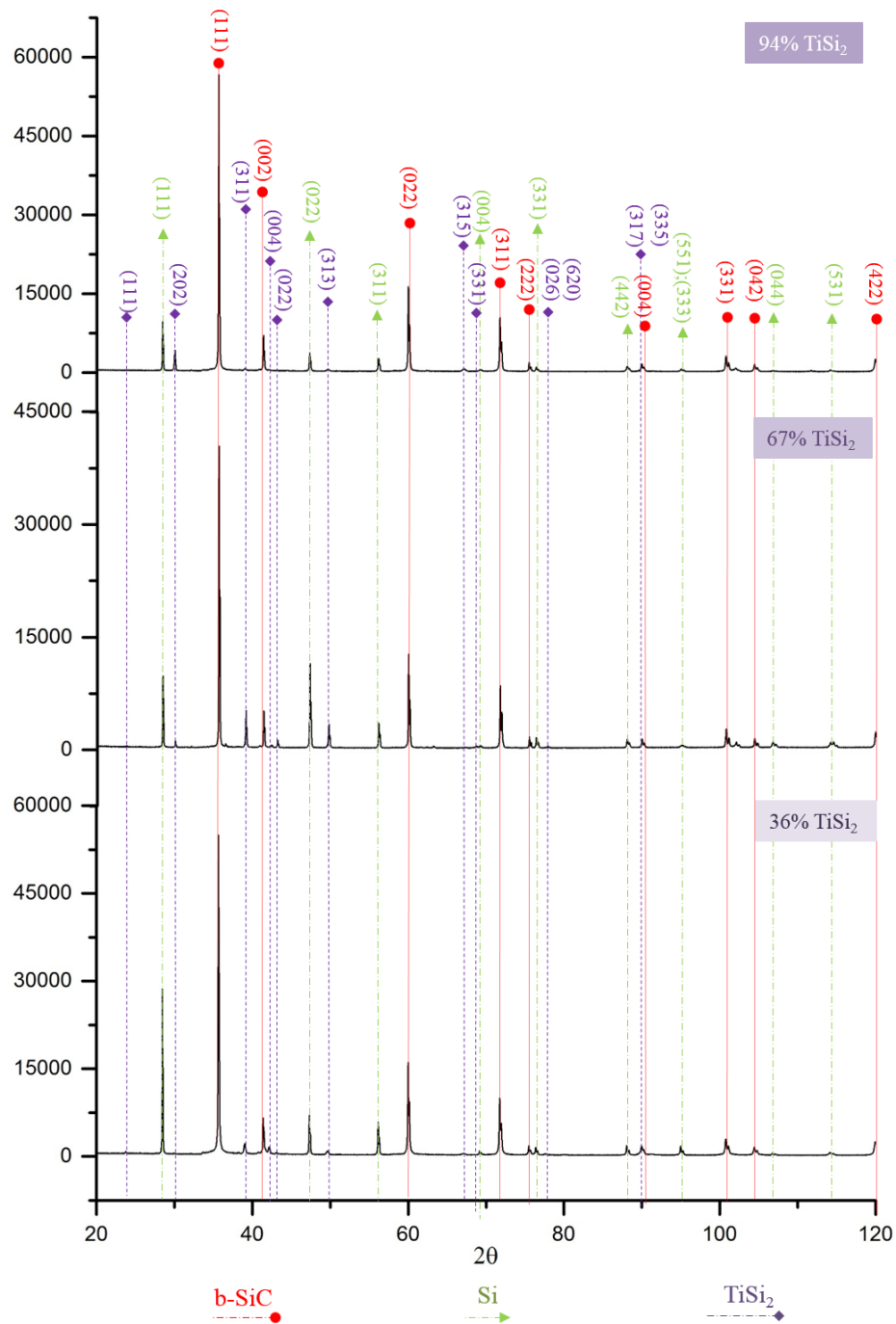


Figura 3.4.5: Difractogramas del sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$ sobre corte longitudinal.

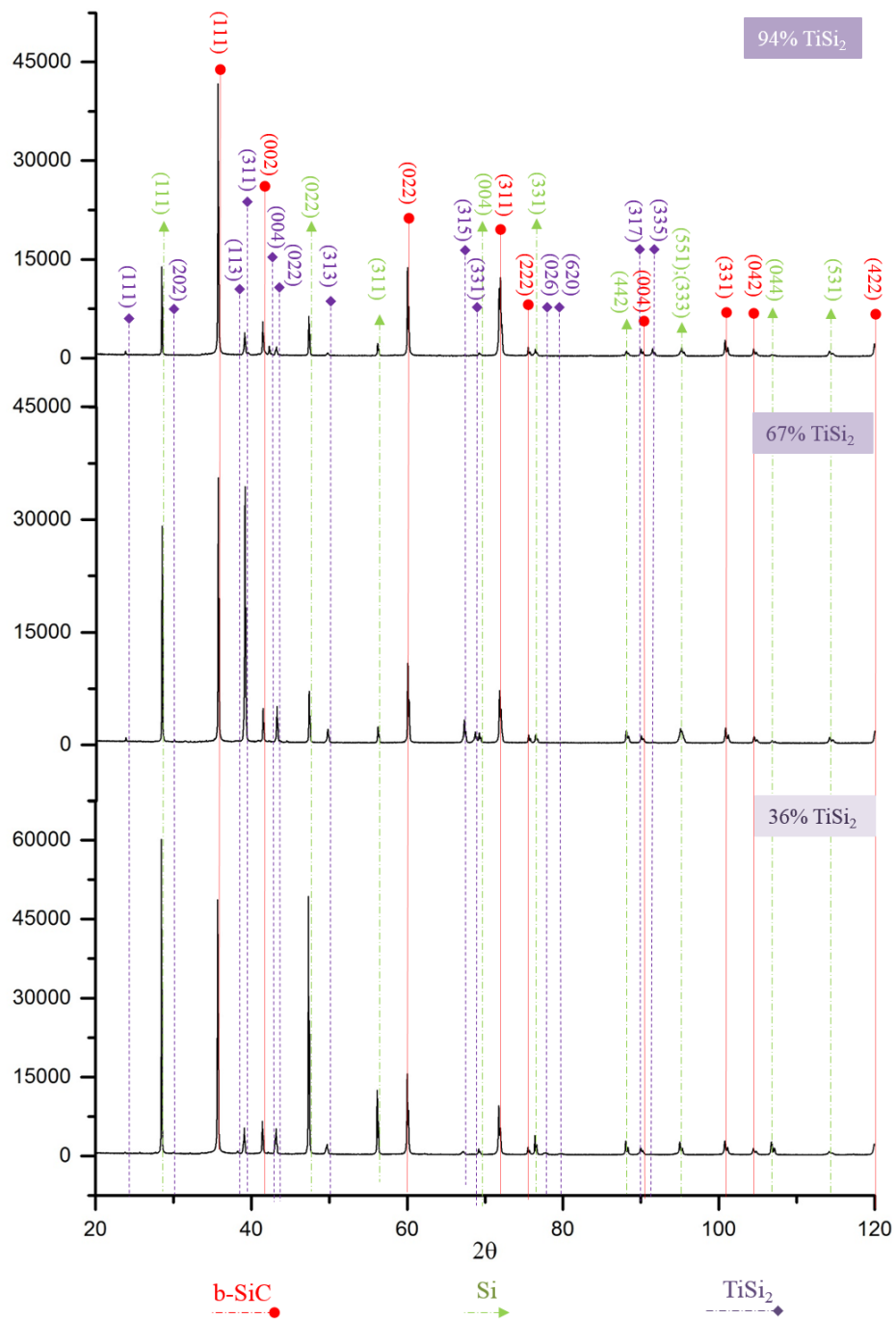


Figura 3.4.6: Difractogramas del sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$ sobre corte transversal.

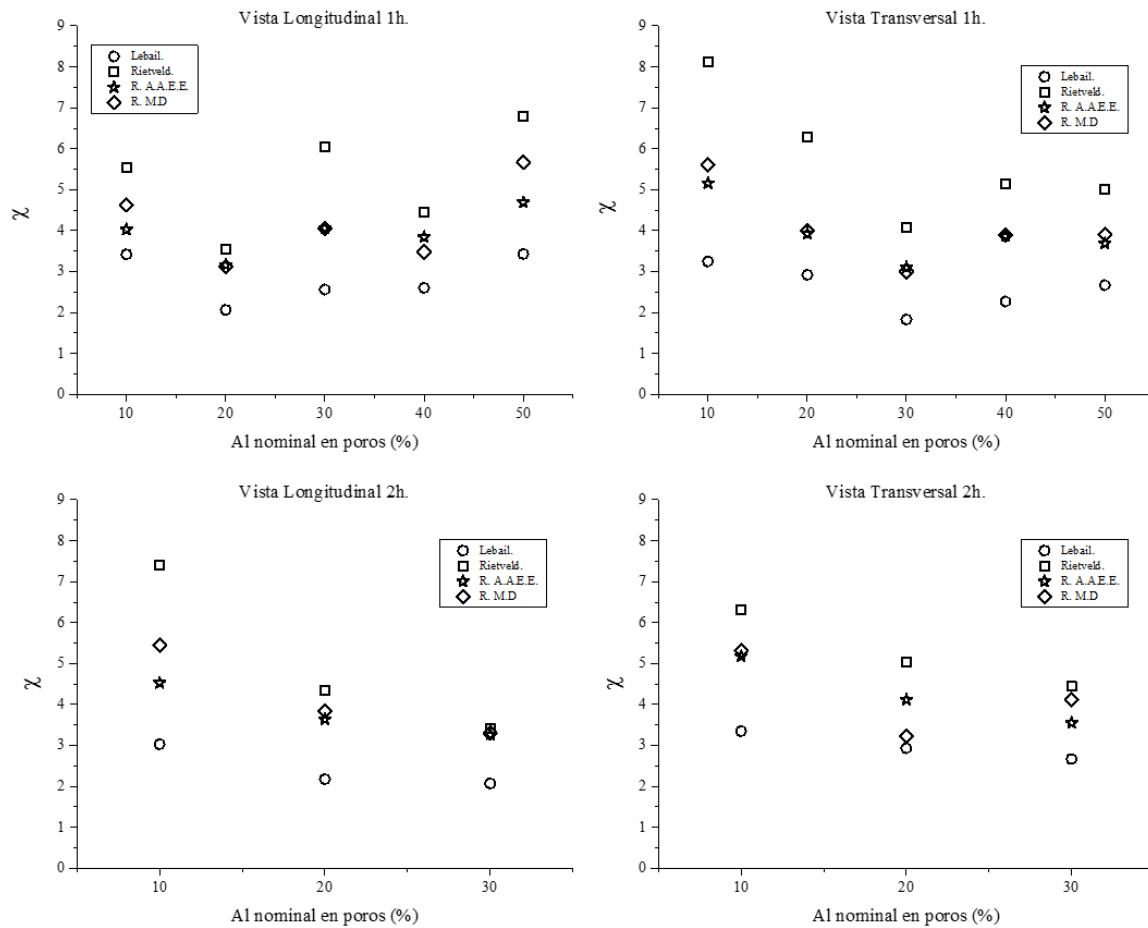
valores obtenidos por *Le Bail*, sacadas de las bases de datos cristalográficos antes mencionada. Para cada fase, independientemente del sistema, se han tomado los mismos patrones cristalográficos, aquellos que mejores resultados han dado al ajuste del difractograma problema bajo el refinamiento Rietveld sin necesidad de contemplar texturas.

En las gráficas de la figura 3.4.7 se muestran la bondad de los distintos refinamientos realizados sobre los difractogramas de todas las muestras para el sistema $SiC/Si/Al$, y en la figura 3.4.8 para los del sistema $SiC/Si/TiSi_2$. En todas ellas se observa la diferencia entre los valores obtenidos para los refinamientos que precisan de un modelo estructural previo de los que no. Para el ajuste libre de estructura patrón, *Le Bail*, se obtienen los parámetros más bajos, seguidos en la mayoría de los casos, por los obtenidos con la aproximación por armónicos esféricos en el refinamiento *Rietveld*; aunque ésta aproximación aporta más parámetros refinables para corregir los efectos de textura que la aproximación de *March-Dollarse*, la divergencia entre ellas rara vez supera la unidad. La diferencia dada para χ^2 entre ambos refinamientos, sin y con estructura patrón, *Le Bail* y *Rietveld*, no es lo suficientemente grande para achacarla a problemas cristalográficos sistemáticos del modelo, i.e., que el o los patrones cristalográficos para el refinamiento Rietveld no sean los adecuados, sino al alto grado de texturización que presentan algunas de las fases en cada sistema. No es de extrañar entonces que, para una misma muestra, ésta diferencia varíe incluso entre las vista sobre las que se haya realizado el análisis. Nótese que si tal diferencia parece similar entre las muestras con un tiempo de residencia en el *plateau* de una hora, esta parece reducirse en las muestras con mayor tiempo de residencia en el *plateau* en el sistema $SiC/Si/Al$ cuando aumenta la proporción de aluminio. En el sistema $SiC/Si/TiSi_2$ la diferencia dada para χ^2 entre ambos refinamientos, se reduce más en los difractogramas para la vista longitudinal que la transversal,

y en los primeros para las muestras con menor y mayor proporción de $TiSi_2$.

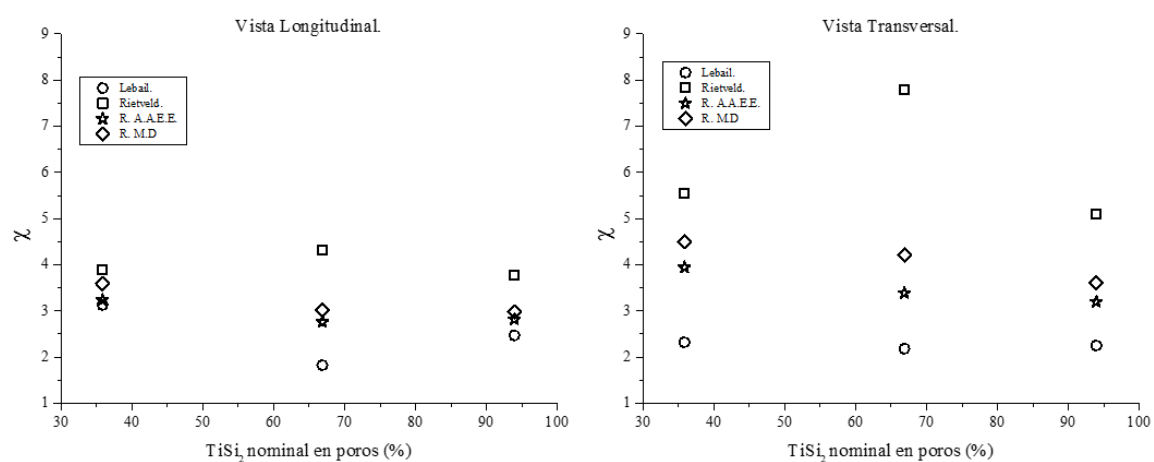
En la prueba de diagnóstico propuesta por *Rietveld* a partir de la **R de Bragg**, se muestra con claridad cuales son las fases que han necesitado de la aproximación *March Dollase* o armónicos esféricos para corregir los efectos de textura para cada sistema. En las gráficas de las figuras 3.4.9 y 3.4.10 se muestra la calidad del ajuste para las diferentes fases en los distintas muestras para cada uno de los análisis realizados en el sistema con aluminio. Si bien en las fases del SiC como en el Al no ha sido necesario usar las aproximaciones para corregir el efecto de las orientaciones preferentes (Salvo en un par de ocasiones para la vista transversal, muestras con un 20 % y un 40 % de aluminio en los poros para la fase βSiC , y para el mismo corte en las muestras con un 30 % y un 50 % de aluminio en los poros para la fase Al), para la fase Si , a pesar de haber contrastado los resultados del refinamiento con las estructuras de las bases de datos que mejor se ajustaban a los parámetros de red obtenidos por *Le Bail*, no ha sido posible reducir los valores de la R_{Bragg} sin tener en cuenta la texturización de la misma en todos los casos, y aún así en muchos de ellos no ha sido posible bajar su valor de la decena. Para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$ en cambio, ver figura 3.4.11, el uso de las aproximaciones para corregir el efecto de las orientaciones preferentes ha sido necesario tanto en la fase Si , como en la $TiSi_2$. Solamente en la muestra con mayor porcentaje de esta última fase, no ha sido necesario el uso de las aproximaciones para el Si , pero si en cambio para el βSiC ; siendo el único caso para esta fase en estas muestras.

Nótese que el factor de temperatura no se ha usado como parametro ajustable en ninguno de los casos, pues sus valores si entraban en juego, sobrepasaban los valores razonables, y el refinamiento no convergía a un mínimo válido.



Observe la diferencia entre los valores obtenidos para los refinamientos que precisan de un modelo estructural de los que no. Y de como en el primero de los casos, sus valores se acercan a los del segundo cuando en el refinamiento se han tenido en cuenta las orientaciones preferentes.

Figura 3.4.7: GOF sistema SiC/Si/Al



Observe la diferencia entre los valores obtenidos para los refinamientos que precisan de un modelo estructural de los que no. Y de como en el primero de los casos, sus valores se acercan a los del segundo cuando en el refinamiento se han tenido en cuenta las orientaciones preferentes.

Figura 3.4.8: *GOF* sistema $SiC/Si/SiT_i_2$

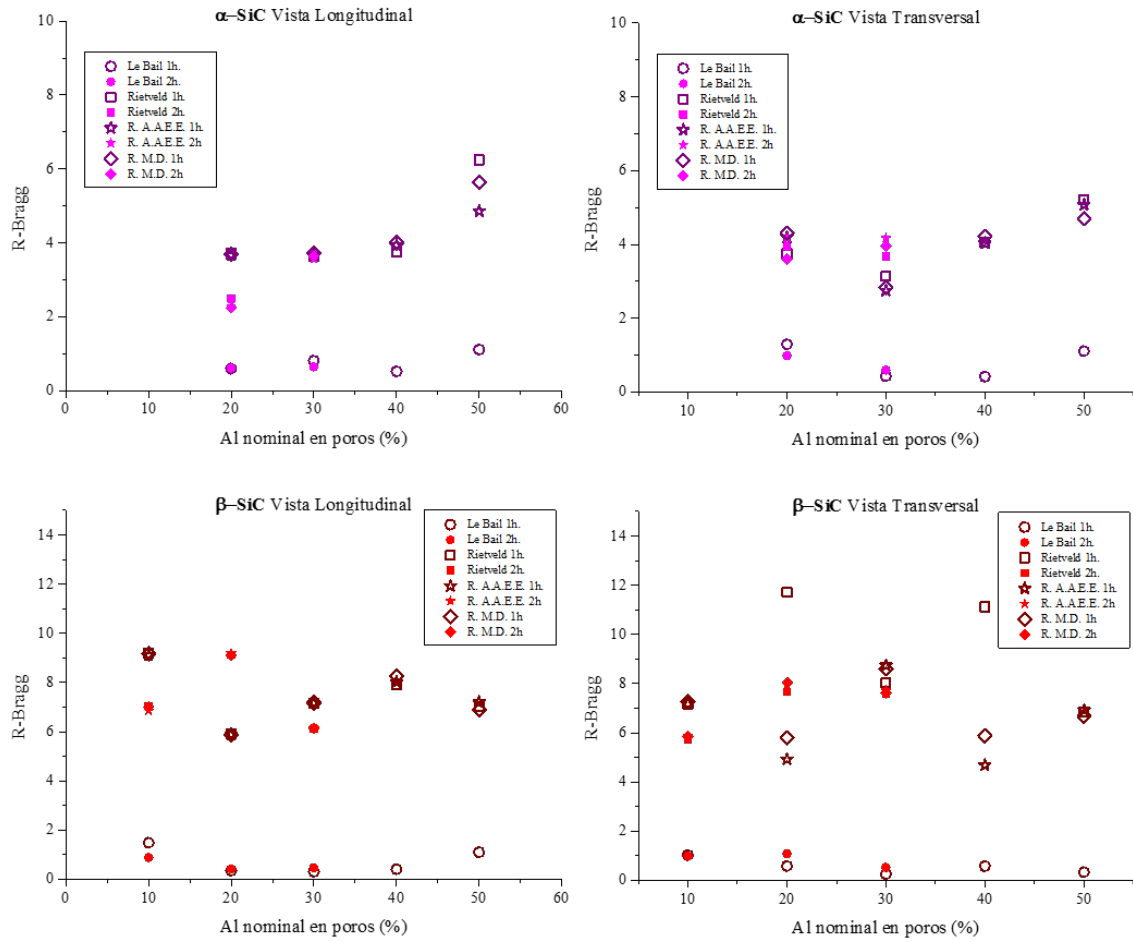


Figura 3.4.9: R_{Bragg} par el sistema SiC/Si/Al

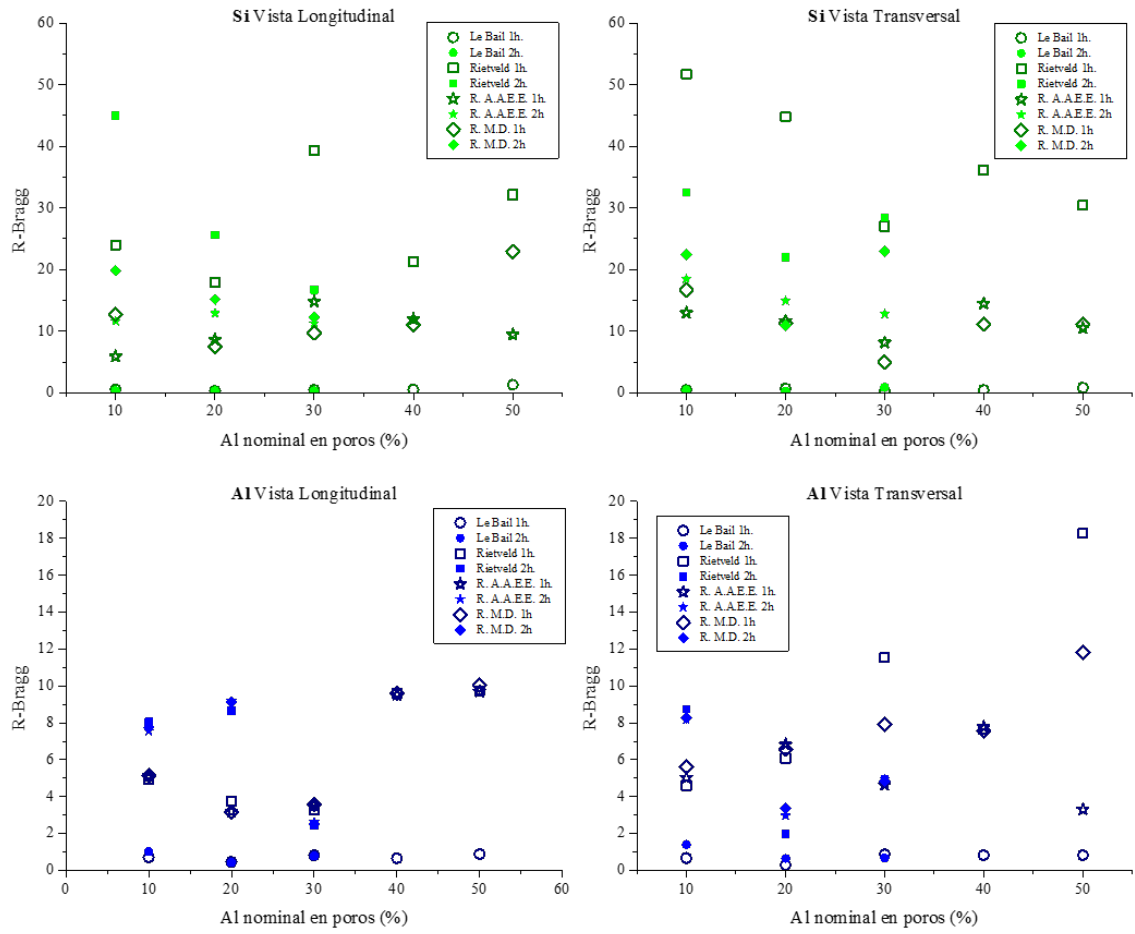


Figura 3.4.10: R_{Bragg} par el sistema SiC/Si/Al

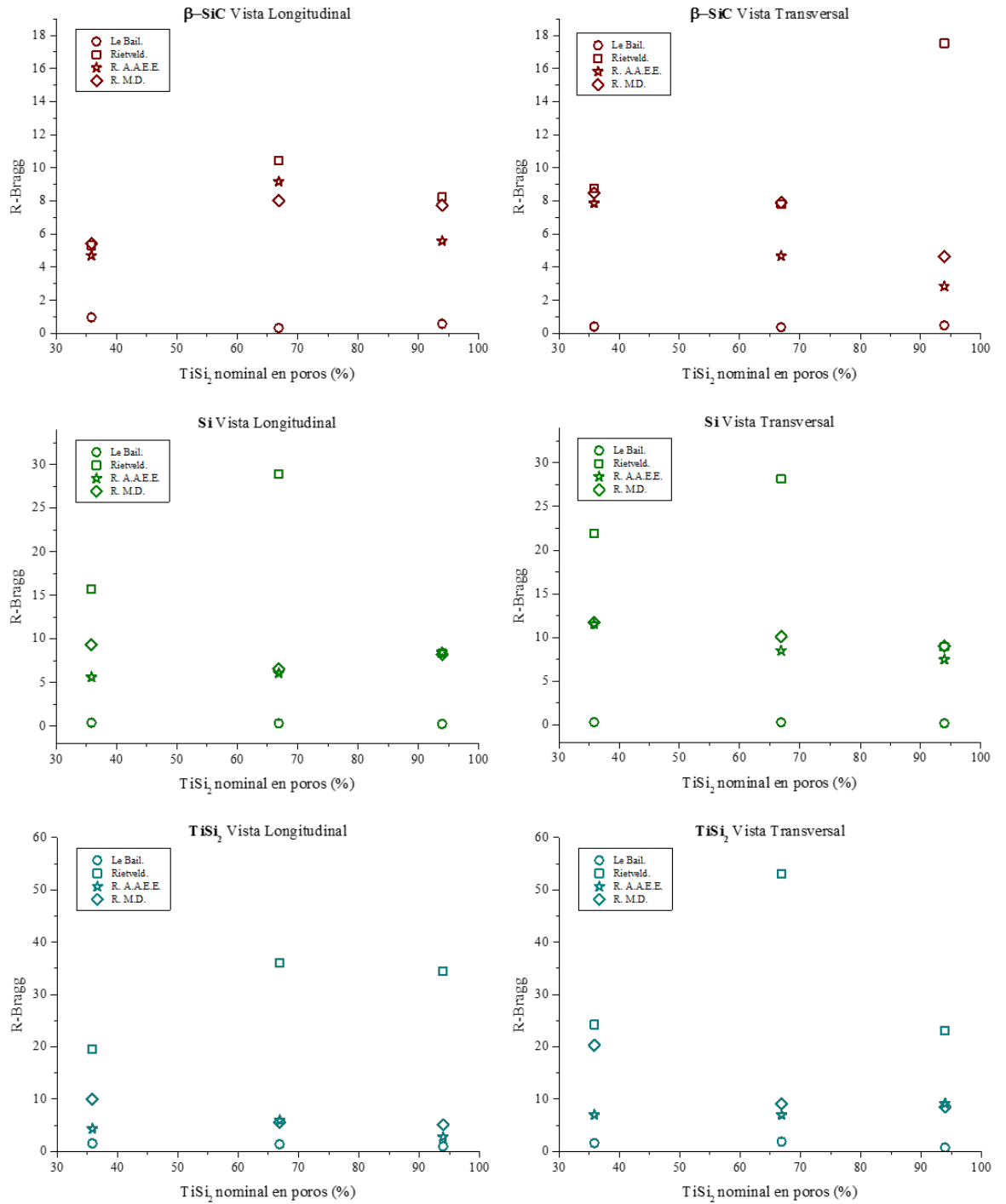
3.4.2. Fluorescencia.

En la figura 3.4.12 se tienen los resultados brutos de las medidas de fluorescencia para ambos sistemas. Lo más reseñable en ambos es el aumento proporcional al nominal del Al y del Ti al nominal de la fase $TiSi_2$, así como la cantidad de elementos químicos no deseados que aparecen en proporciones muy pequeñas. Para el sistema $SiC/Si/Al$, estos “oligoelementos”, dada la alta pureza de los elementos usados en la mezcla infiltrante, es más que probable que vengan del precursor celulósico, aunque en el sistema $SiC/Si/TiSi_2$ estos queden eclipsados, a excepción del calcio, por la contaminación por aluminio, ya que, a pesar de haber usado probetas y tubos de alúmina propios, hay partes del sistema de infiltración que no se han sustituido, como las bridas que sellan los tubos.

3.4.3. Imágenes SEM

En las figuras 3.4.13 y 3.4.14 se muestran algunas de las imágenes apartir de las cuales se ha realizado el análisis composicional por segmentación de niveles de grises en ambos sistemas. Todas las imágenes han sido tomadas bajo el mismo potencial 20kV, y con la misma magnificación: x100.

Para ambos sistemas se ha identificado el negro y el nivel de gris mas oscuro, al carbón y carburo de silicio respectivamete. En el sistema con aluminio, el siguiente nivel de gris correponde con el eutéctico silicio-aluminio, correspondiendo el gris más claro al silicio. Por el contrario para el sistema con titanio el nivel de gris más claro corresponde al $TiSi_2$, y el gris intermedio al Si.

Figura 3.4.11: R_{Bragg} par el sistema $SiC/Si/SiT_i_2$

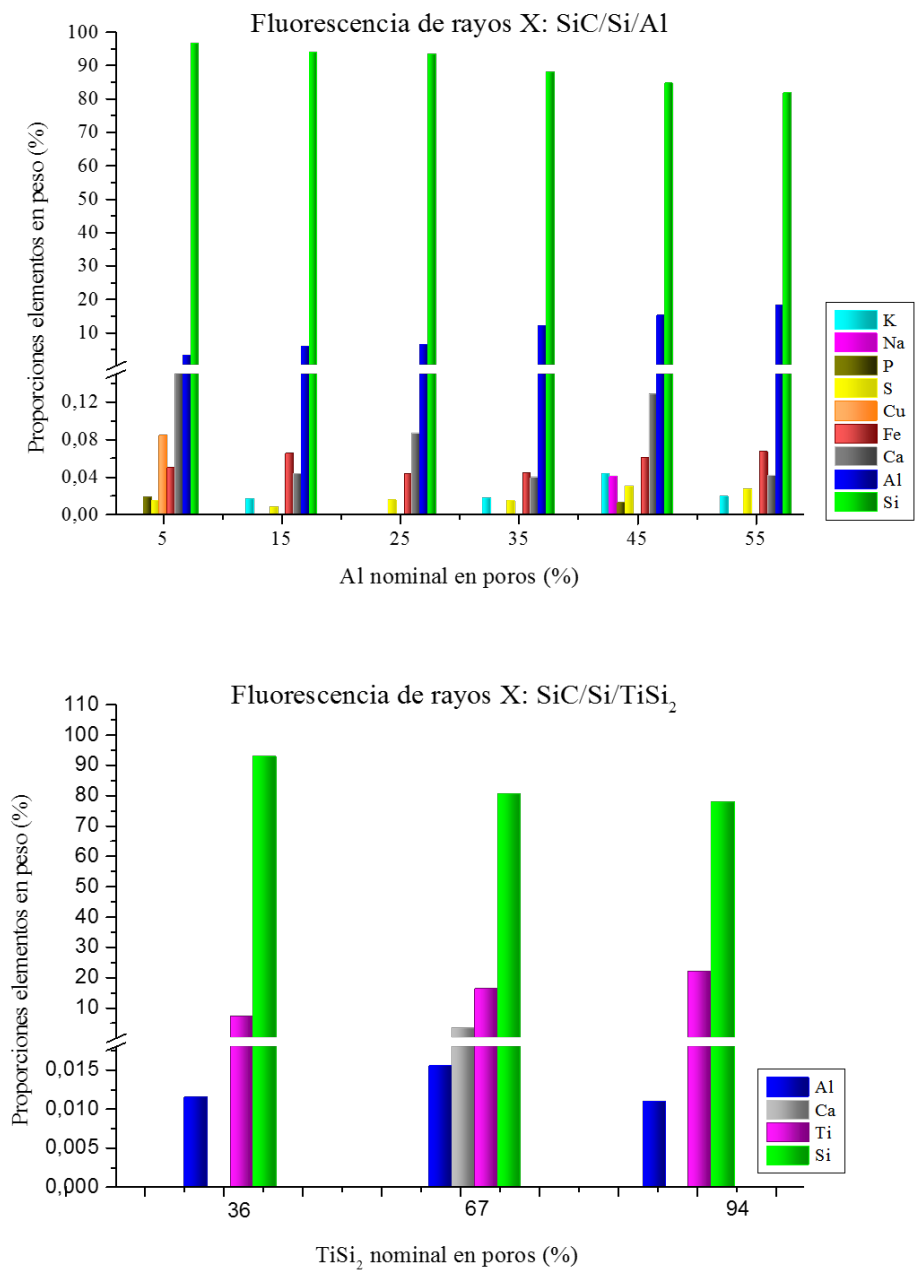
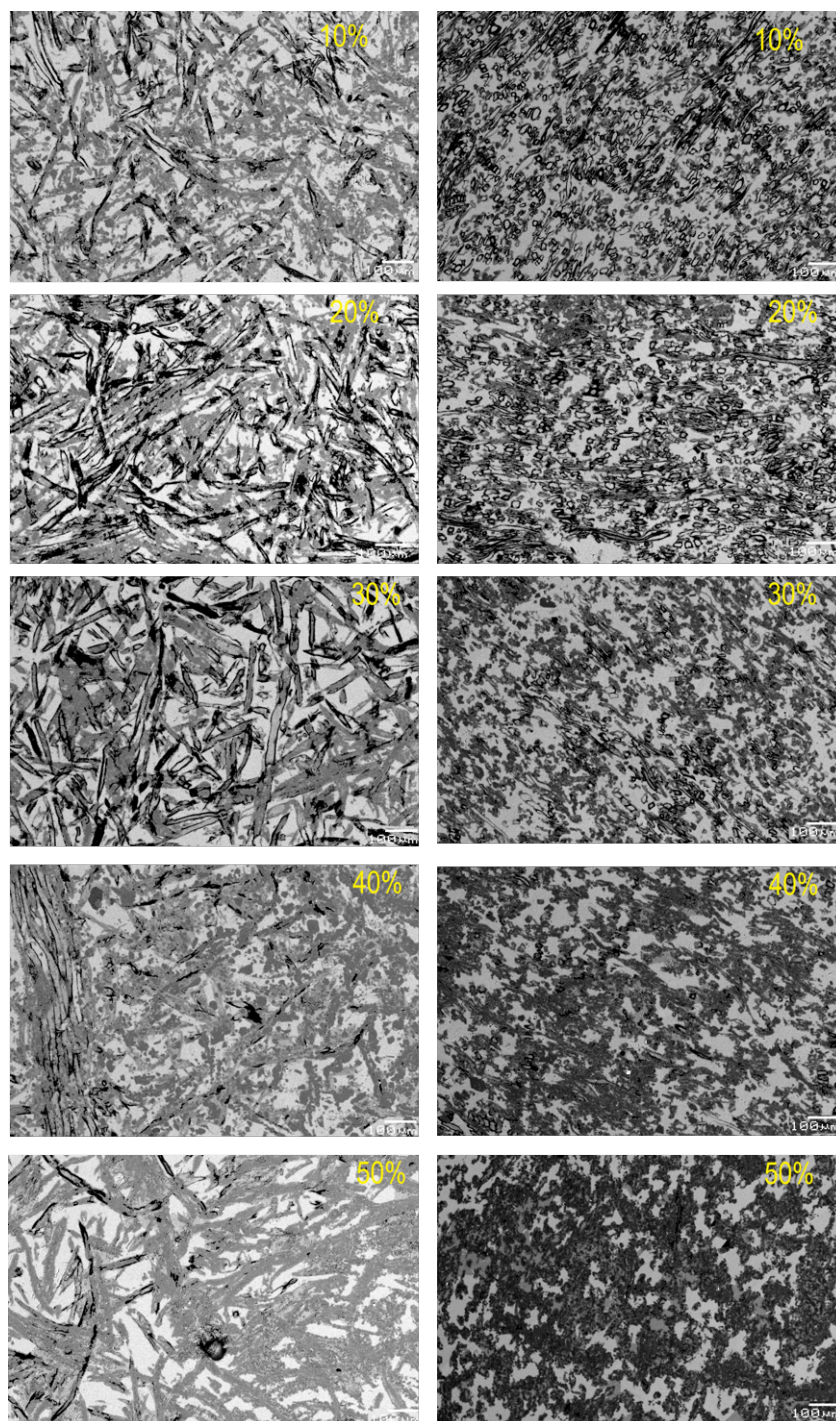
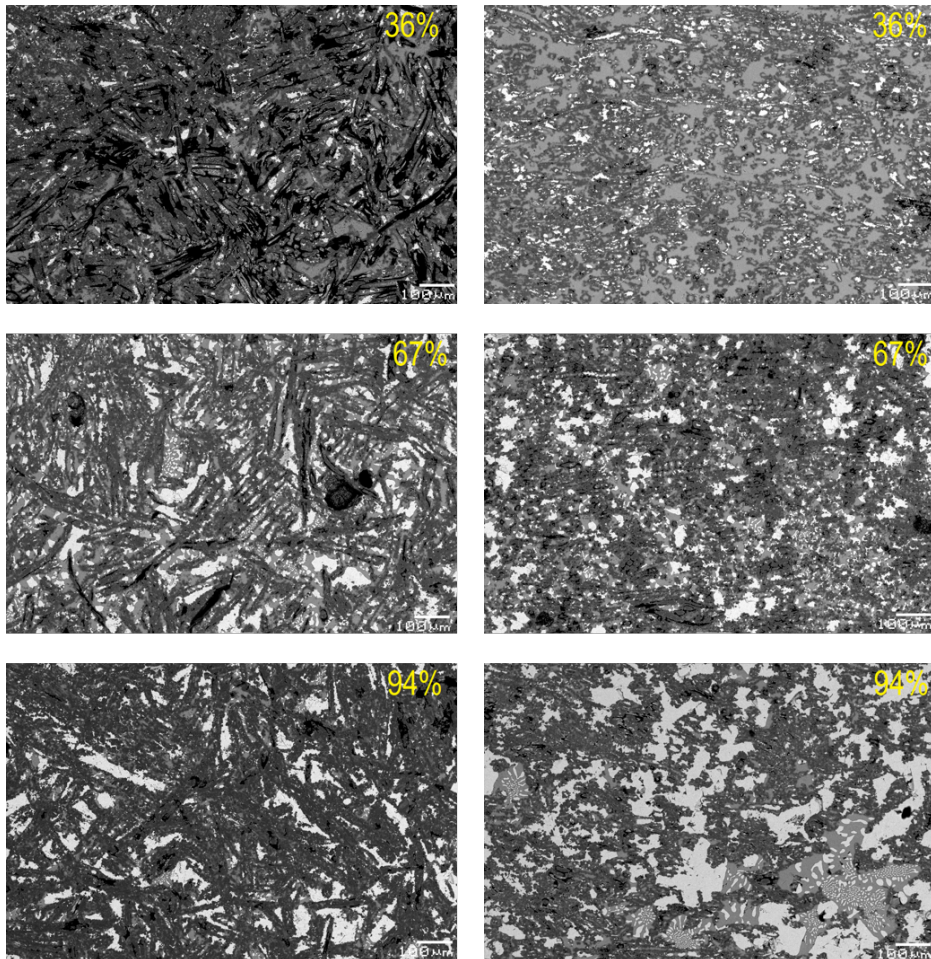


Figura 3.4.12: Datos brutos de fluorescencia de rayos X



En la columna de la izquierda se tiene las imágenes obtenidas del corte longitudinal y a la derecha del corte transversal.

Figura 3.4.13: Cuantificación SEM sistema $SiC/Si/Al$



En la columna de la izquierda se tiene las imágenes obtenidas del corte longitudinal y a la derecha del corte transversal.

Figura 3.4.14: Cuantificación SEM sistema $SiC/Ti/TiSi_2$

3.5. Análisis y discusión

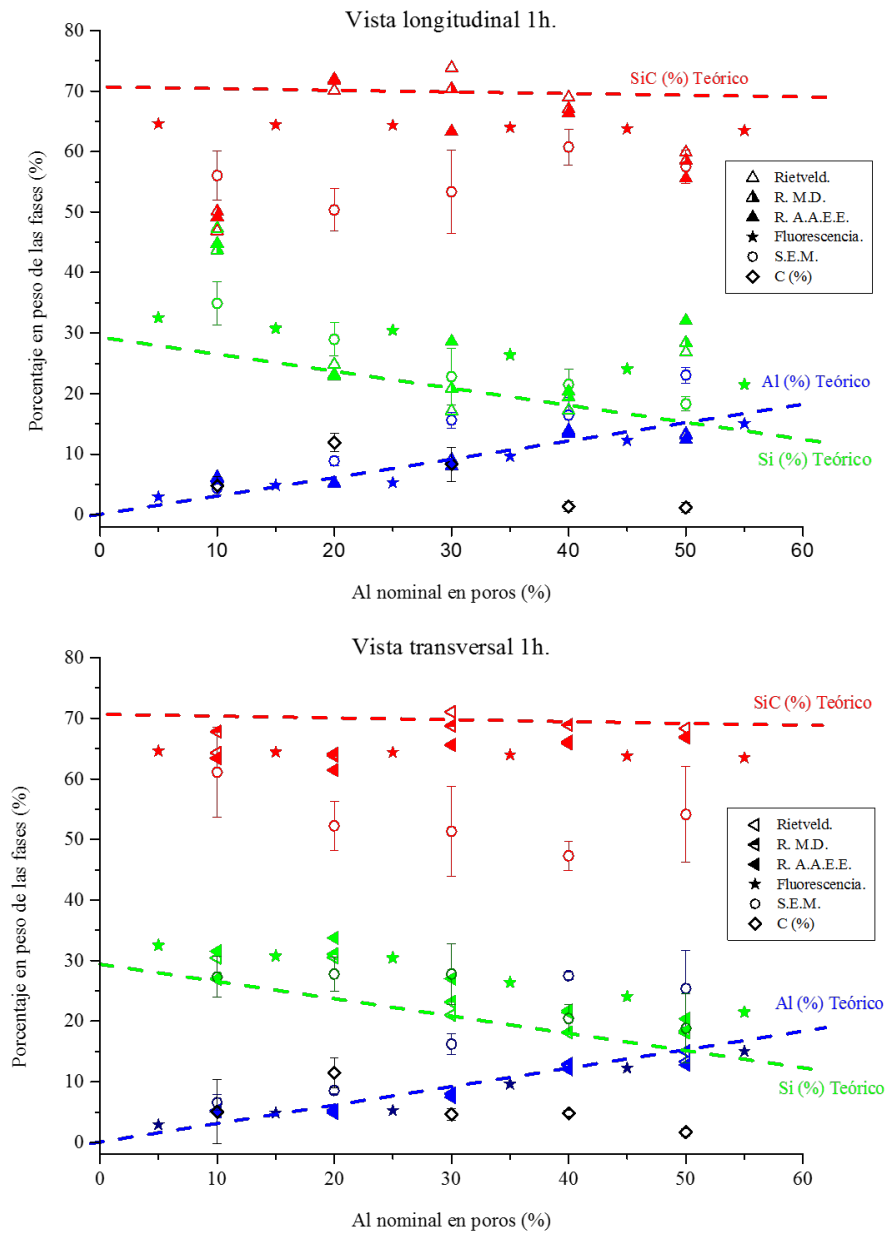
3.5.1. Cuantificación.

3.5.1.1. Sistema $SiC/Si/Al$.

En las figuras 3.5.1 y 3.5.2 se han representado el porcentaje nominal, o esperado, en peso del aluminio alojado en el volumen que ocupan los poros, frente al porcentaje en peso de las distintas fases presentes en la muestra, determinado a partir del análisis de imagen, los ajustes de los patrones de difracción y fluorescencia de rayos X; esta última técnica se ha empleado únicamente en muestras con un tiempo de residencia en el *plateau* de una hora.

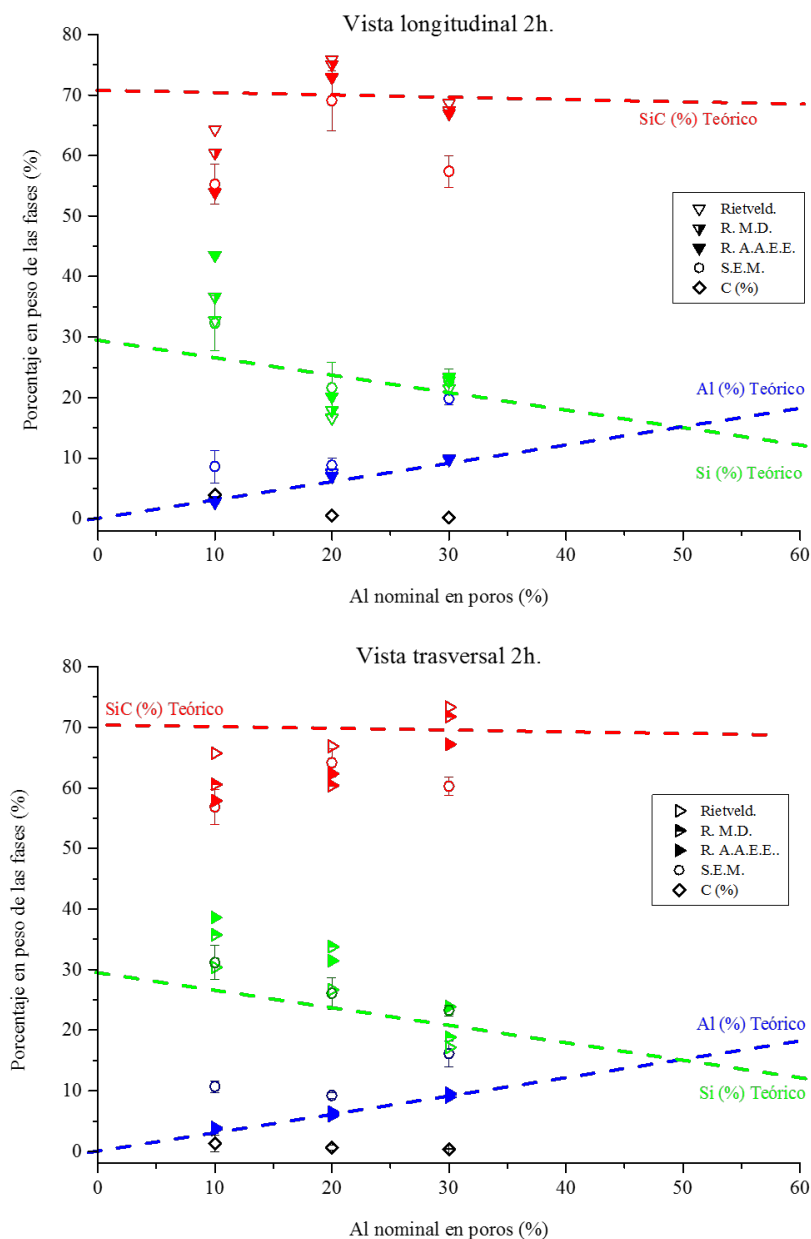
En cada una de las gráficas la tendencia para cada una de las fases es la esperada, destacando el aluminio, cuya cuantificación, para cada una de las técnicas, para todas las vistas y tiempos de residencia en el *plateau*, es la que más se acerca a los valores esperados. Así mismo, en conjunto, la técnica cuya cuantificación más se acerca a los valores esperados para todas las fases, vistas y tiempos de residencia en el *plateau*, es la calculada a partir del análisis *Rietveld*, sin distinguir si se han tomado aproximaciones o no para considerar los efectos de textura, seguida muy de cerca, casi pareja, a los resultados obtenidos por fluorescencia en las muestras infiltradas con el tiempo de residencia en el *plateau* más corto.

Los resultados obtenidos por análisis de imagen son los que más se distancian de los valores esperados y de los valores obtenidos para las demás técnicas, el error cometido para establecer el umbral de grises puede ser la clave. Nótese, que la divergencia más alta entre los valores esperados y calculados por segmentación de grises es para la fase SiC , coincidiendo esta con la aparición de carbono residual. Así mismo la dificultad de distinguir el aluminio del silicio cuando forman



En las gráficas se muestra el porcentaje en peso nominal de *Al* en el volumen que ocupan los poros, frente a los porcentajes en peso de cada unas de las fases presentes en las muestras infiltradas con *Si/Al* obtenidos a partir de las distintas técnicas empleadas. En rojo aparece el SiC, en verde el silicio y en azul el aluminio. En ambas se muestran la cantidad de carbono estimada a partir del análisis de las imágenes SEM.

Figura 3.5.1: Porcentaje en peso de las distintas fases del sistema *SiC/Si/Al* para un tiempo de infiltración de 1h.



En las gráficas se muestra el porcentaje en peso nominal de *Al* en el volumen que ocupan los poros, frente a los porcentajes en peso de cada una de las fases presentes en las muestras infiltradas con *Si/Al* obtenidos a partir de las distintas técnicas empleadas. En rojo aparece el *SiC*, en verde el silicio y en azul el aluminio. En ambas se muestran la cantidad de carbono estimada a partir del análisis de las imágenes SEM.

Figura 3.5.2: Porcentaje en peso de las distintas fases del sistema *SiC/Si/Al* para un tiempo de infiltración de 2h.

eutéctico se ve incrementada conforme aumenta la proporción de este metal en las muestras, aumentando la divergencia entre el valor esperado y calculado.

Si bien la divergencia entre los valores esperados y calculados para el Si y el SiC se da en todas las técnicas, esta parece agravarse en las muestras con un 10 % nominal de aluminio. Puede que la razón se halle en que no todo el carbón ha reaccionado, la porosidad sea mayor y por ende habrá más proporción de silicio, siendo la cantidad de aluminio constante. Nótese que para la vista longitudinal, en muestras con un tiempo de residencia en el plateau de una hora, esta divergencia entre las fases SiC y Si también ocurre para la muestra donde la concentración de aluminio es máxima. Como este resultado difiere del corte transversal, y la cantidad tanto de carbón determinada por análisis de imagen, como las de SiC y Si coincide para ambas vistas, solo resta pensar que el análisis *Rietveld* ofrece resultados más fiables para la sección transversal, puesto que, como se observa en cualquiera de las imágenes SEM presentadas en esta memoria, la distribución de fases para la sección transversal es mucho más homogénea que para la sección longitudinal, acercándose más a la idea de *polvo* para los cuales *Rietveld* diseñó su análisis.

Recuérdese que salvo para un par de excepciones en los análisis *Rietveld*, vista transversal en muestras con un 20 % y un 40 % nominal de aluminio en poros para la fase SiC , e idéntica vista para el aluminio en muestras con un 30 % y 50 % nominal, tanto las aproximaciones por armónicos esféricos como por *March-Dollase*, se han usado únicamente para el silicio. Los efectos de tales aproximaciones en la cuantificación de las fases no sólo es remarcable para el Si , también para el SiC , de manera que, con el uso de tales aproximaciones, aumentan la proporción de Si en detrimento de la de SiC de manera general, salvo para las muestras con un 20 % de aluminio nominal con un tiempo de permanencia en el *plateau* de una hora, que resulta ser al contrario; se reduce la

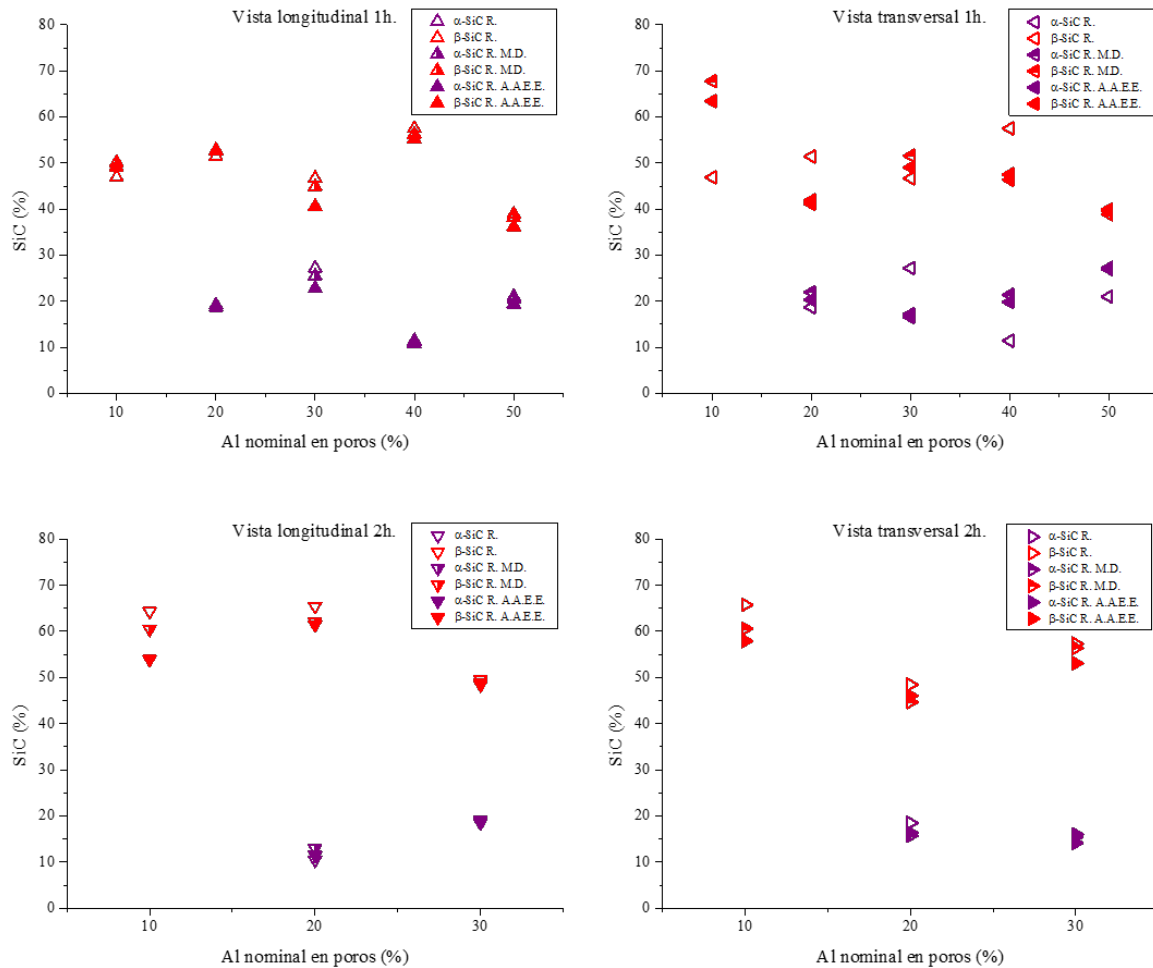
proporción de Si y aumenta la de SiC .

En la cuantificación mostrada en las figuras 3.5.1 y 3.5.2, no se diferencia entre los politipos α y β del carburo que llegan a identificarse claramente en los difractogramas cuando la proporción de aluminio nominal en los poros supera el 10 %, donde se ha tomado como proporción en peso de SiC la suma de ambas. En las gráficas de la figura 3.5.3 se muestra la cuantificación *Rietveld* diferenciando entre ambos politipos, donde en general las cantidades asociadas a cada uno permanecen entorno a los mismos valores. Pero observese en los casos donde se han tenido en cuenta los efectos de textura para el SiC , vista transversal en muestras con un 20 % y un 40 % nominal de aluminio en poros para la fase βSiC en particular, el detrimento en la proporción de esta repercute en el aumento de la fase αSiC .

3.5.1.2. Sistema $SiC/Si/TiSi_2$.

En las de figuras 3.5.4 se muestran las proporciones para las distintas fases para este sistema. Al igual que en el caso anterior parece que la cuantificación mediante el método *Rietveld* con la aproximación por armónicos esféricos es la que más se acerca a los valores esperados, evidenciándose más para la vista transversal donde la distribución de las fases se asemeja más a la de idea de polvo. Nótese que la cuantificación de Si y SiC por fluorescencia son estimadas a partir de la cantidad de silicio calculada para formar $TiSi_2$ dada la cantidad elemental de Ti que nos ofrecen los datos en bruto. Luego para este sistema sólo los valores para la fase $TiSi_2$ obtenidos por fluorescencia tienen relevancia.

En cualquier caso, la divergencias entre los valores nominales y obtenidos, por cualquiera de las técnicas es mayor para la vista longitudinal que en la transversal, acentuándose conforme aumenta la proporción de $TiSi_2$. Si bien la escasa



En las gráficas se muestra el porcentaje en peso nominal para el Al alojado en el interior de los poros frente al medido de SiC , diferenciando las proporciones entre sus fases alotrópicas α y β , en las distintas muestras: En (a) y (b) se tienen respectivamente los resultados de las medias echas sobre la cara descubierta a los corte longitudinal y transversal en muestras infiltradas una hora. Mientras que en (c) y (d) se tienen las medidas sobre los mismos cortes pero en muestras infiltradas durante dos horas.

Figura 3.5.3: $\% \alpha SiC$ y $\% \beta SiC$

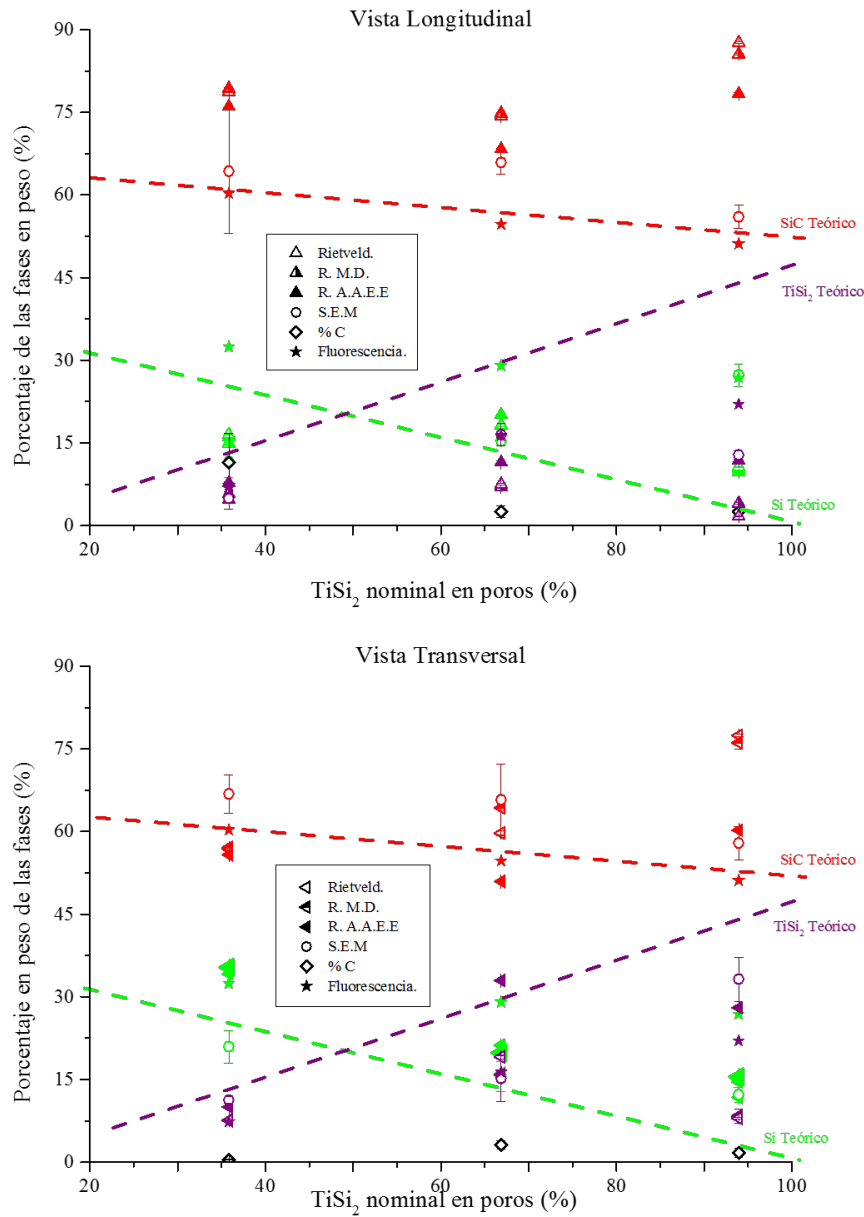
presencia de carbón detectada por SEM, así como las cantidades de SiC detectadas mediante *Rietveld* en la vista transversal, confirman la casi completa conversión del C en SiC , la divergencia entra los resultados obtenidos para las demás fases y sus valores esperados no puede deberse sino a un pobre exeso de mezcla α en el proceso de infiltración; en el cálculo de las proporciones de la mezcla infiltrante solo se ha considerado una vez el volumen de poros tras la infiltración. Resultando en una falta de homogeneidad en la distribución de las fases que rellenan los poros a lo largo de la muestra.

3.5.2. Caracterización microestructural.

3.5.2.1. Imágenes SEM.

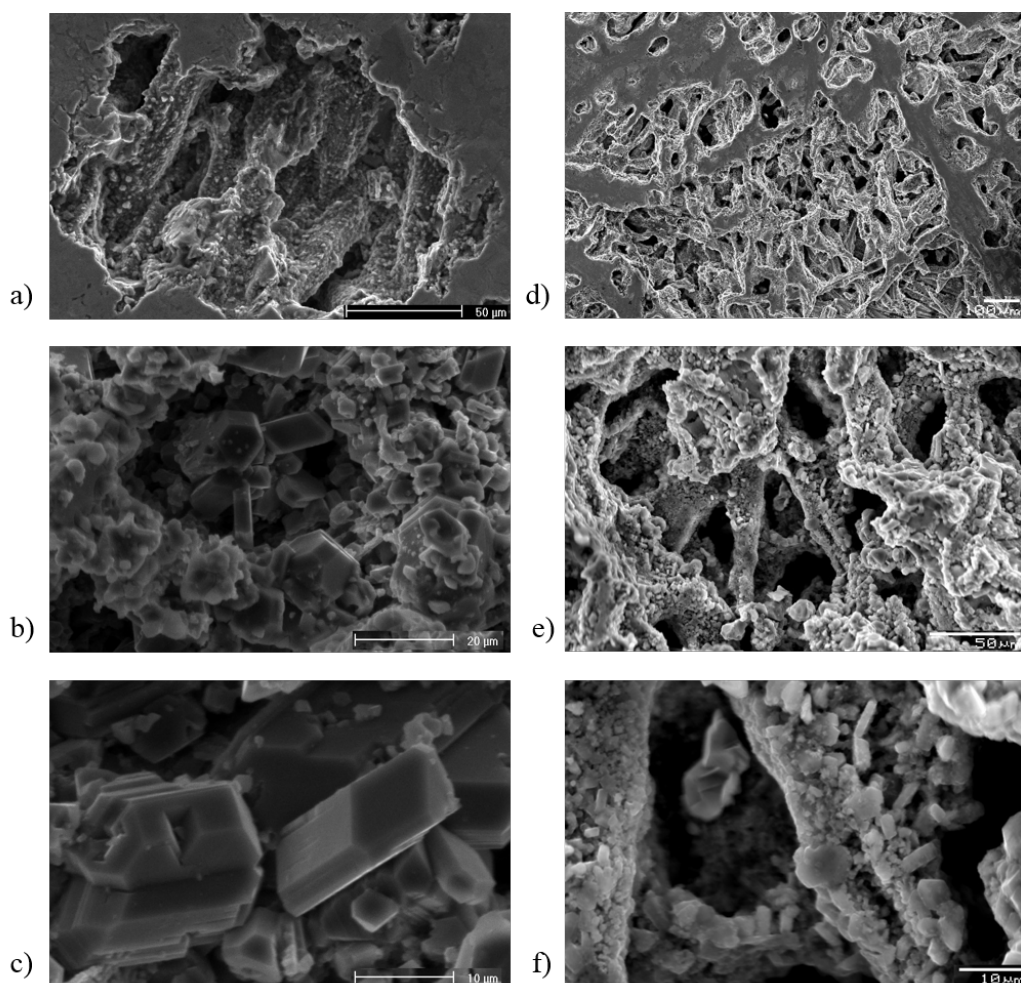
En las numerosas imágenes de microscopía electrónica ya mostradas, lo más reseñable de las muestras, con independencia de qué metal y en que proporción acompaña al silicio en la mezcla infiltrante, es cómo el carburo de silicio replica la estructura de la preforma carbonosa. En las imágenes de la figura 3.5.5 se muestra cómo el carbón se ha transformado en un aglomerado de granos de carburo de silicio, adoptando la misma disposición que las fibras de la madera pirolizada. Nótese que los granos de SiC también aparecen aislados y rodeados de la mezcla infiltrante solidificada. En cualquier caso el tamaño de grano rara vez supera las $20\mu m$, siendo su tamaño mínimo nanométrico como muestra las imágenes de la figura 3.5.7 correspondientes a una muestra con un 36 % de $TiSi_2$ en los poros.

La morfología de los cristales micrométricos es facetada, delatando la presencia de escalones sobre sus caras un modelo de crecimiento cristalino V.K.S., donde los rincones o escalones para que continúe el crecimiento se consigue mediante



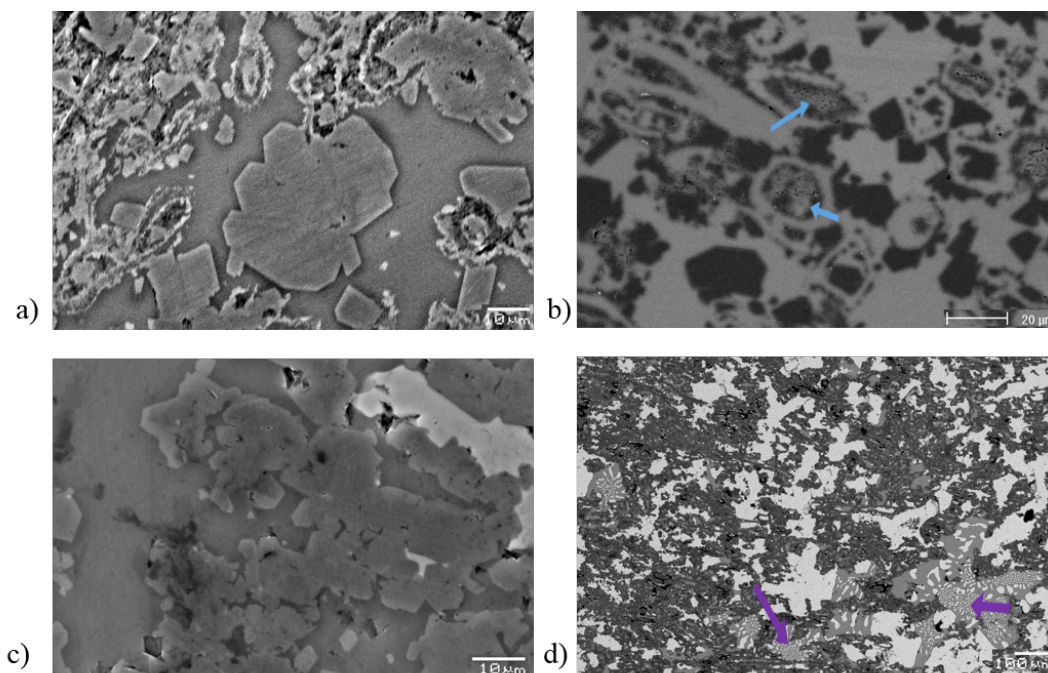
En las gráficas se muestra porcentaje en peso nominal para el $TiSi_2$ alojado en el interior de los poros, frente al medido para cada una de las fases con las distintas técnicas. En ambas se muestran la cantidad de carbono estimada a partir del análisis de las imágenes SEM.

Figura 3.5.4: Porcentaje en peso de las distintas fases del sistema $SiC/Si/TiSi_2$.



En la imagen a) se muestra un poro abierto en la superficie de una muestra del sistema SiC/Si/Al con un 50 % de aluminio en los poros, donde se observa, cómo el lugar que ocupaban las fibras de carbón, ahora lo ocupan granos de SiC que no superan las $20\mu m$. En las imágenes b) y c) se muestra en detalle la estructura de SiC en una muestra del mismo sistema con un porcentaje superior de aluminio en los poros, 70 %, que ha sido atacada con una solución de ácido fluorhídrico y nítrico al 50 % para retirar el Si y Al . Ambas imágenes confirman que el agrado de cristales sustituye a las fibras de carbón, y que el tamaño de grano no supera las que no superan las $20\mu m$. Lo mismo ocurre en el sistema SiC/Si/ $TiSi_2$, como se observa en las tres siguientes fotografías, tomadas de una muestra con un 94 % de $TiSi_2$ en los poros, en una región de la muestras muy porosa.

Figura 3.5.5: Agregados de cristales de SiC



En las imágenes a) y b) se muestra granos de SiC aislados en el silicio en el sistema $SiC/Si/Al$ en una muestras con 50 % nominal de aluminio en los poros. Los mismos granos segregados aparecen en las imágenes c) y d) para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$, que corresponde a muestras con un 36 % y un 67 % de $TiSi_2$ nominal en los poros respectivamente. En ambos sistemas para las imágenes en modo BSE se observa zonas donde se identifica la composición eutéctica, las señaladas con flechas.

Figura 3.5.6: Granos de SiC aislados

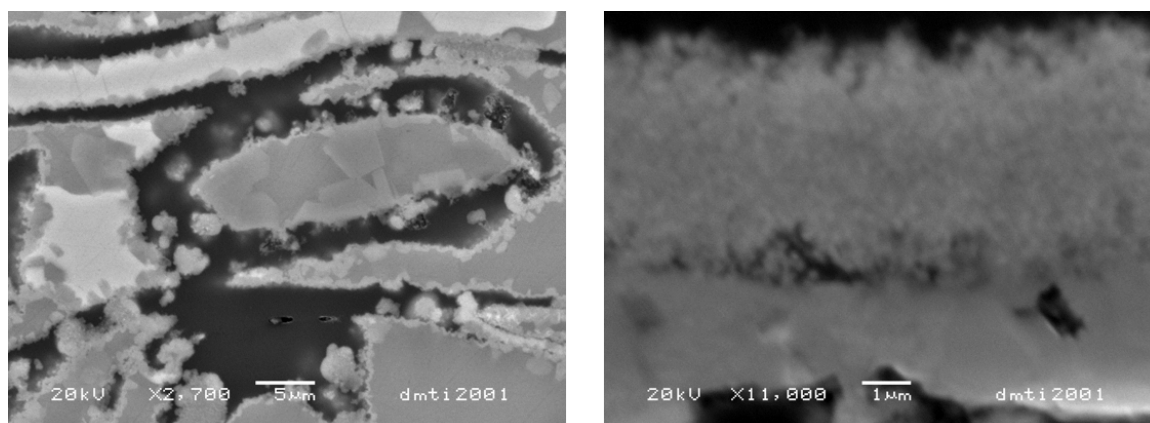


Figura 3.5.7: Granos nanométricos

nuevas nucleaciones bidimensionales o heterogéneas; observese la imagen (c) de la figura 3.5.5. En cambio la morfología de los cristales nanométricos es redondeada, propia de un crecimiento adhesivo rugoso[67].

La distribución de las fases restantes, silicio y aluminino, y silicio y disiliciuro de titanio, no es homogénea a lo largo de la porosidad remanente tras la conversión del carbón en carburo. En el sistema con aluminio, el eutéctico, de aspecto granuloso, tanto en las imágenes tomadas para la vista transversal como longitudinal en modo BSE a lo largo de este trabajo, aparece mayoritariamente en lo que fue el interior de los capilares del MDF, sobrepasando estos límites cuando el desajuste de volúmenes entre el carbón y su carburo desfiguran la estructura; observese los detalles de la imagen (b) de la figura 3.5.6. Para el sistema con titanio, el eutéctico tiene aspecto lamelar; detalle de la imagen (d) de la figura 3.5.6. Formándose preferentemente entre la estructura fibrilar que replica el SiC , aumentando su proporción conforme aumenta la proporción de $TiSi_2$, pero a diferencia del sistema anterior este no solo está presente en las muestras formando eutéctico, al igual que el silicio para ambos sistemas, aparece rellenado tanto el interior de las fibras como el resto de los intersticios, envolviendo la estructura de SiC como un continuo, no distinguiéndose granos; detalle de la imagen (d) de la figura.

3.5.2.2. Difracción de rayos X.

Hay dos parámetros refinables que ofrecen una valiosa información microestructural, el tamaño de cristalito y las microdeformaciones, relacionadas ambas con la anchura de los picos. A continuación se muestran los valores obtenidos para cada fase en cada sistema:

αSiC Recuérdese que este polimorfismo del SiC solo aparece en el sistema con aluminio cuando la proporción superaba el 10 % nominal, haciéndose más evidentes sus picos cuanto más cantidad de aluminio hay. Según las graficas de la figura 3.5.8 la contribución a la anchura de los picos por el tamaño del cristalito es mucho más relevante para esta fase, que la contribución de los defectos que distorsionan su red cristalina. Donde, a excepción de dos muestras en el ajuste por *Le Bail* en la vista transversal, el resto muestra un tamaño por debajo de los 20 nm; nótese que para la vista longitudinal el tamaño se incrementa conforme lo hace la proporción de aluminio. Y las microdeformaciones como parámetro, solo han tenido peso en el refinamiento que carece de modelo estructural previo, *Le Bail*, y no en todas las muestras y vistas, mostrando valores dispares en el caso de que el parámetro haya sido refinable para la misma muestra y vista.

βSiC . Este es el polimorfismo del SiC común para ambos sistemas. Según las gráficas de la figuras 3.5.9 3.5.10, su tamaño de cristalito es mayor que el de la fase α , entre 200 y 50 nm en el sistema con aluminio, y entre 200 y 100 nm en el sistema con titanio según, no pudiéndose establecer ninguna relación entre éste y la proporción de aluminio o disiliciuro de titanio respectivamente. En las mismas figuras se han dibujado éstas proporciones frente a la deformación, donde en el sistema con aluminio, independientemente de la vista, el valor de e_o aumenta conforme lo hace la proporción de éste metal, y en el sistema con titanio, teniendo en cuenta unicamente los resultados obtenidos para los refinamientos *Rietveld*, su valor crece para la vista longitudinal y disminuye para la transvesal conforme aumenta la proporción de $TiSi_2$. Además, si no coinciden, los valores de e_o obtenidos por *Le Bail* en ambos sistemas por lo general son más altos que los obtenidos mediante *Rietveld*.

Diferenciando entre vistas para el sistema con aluminio, los valores de e_o ob-

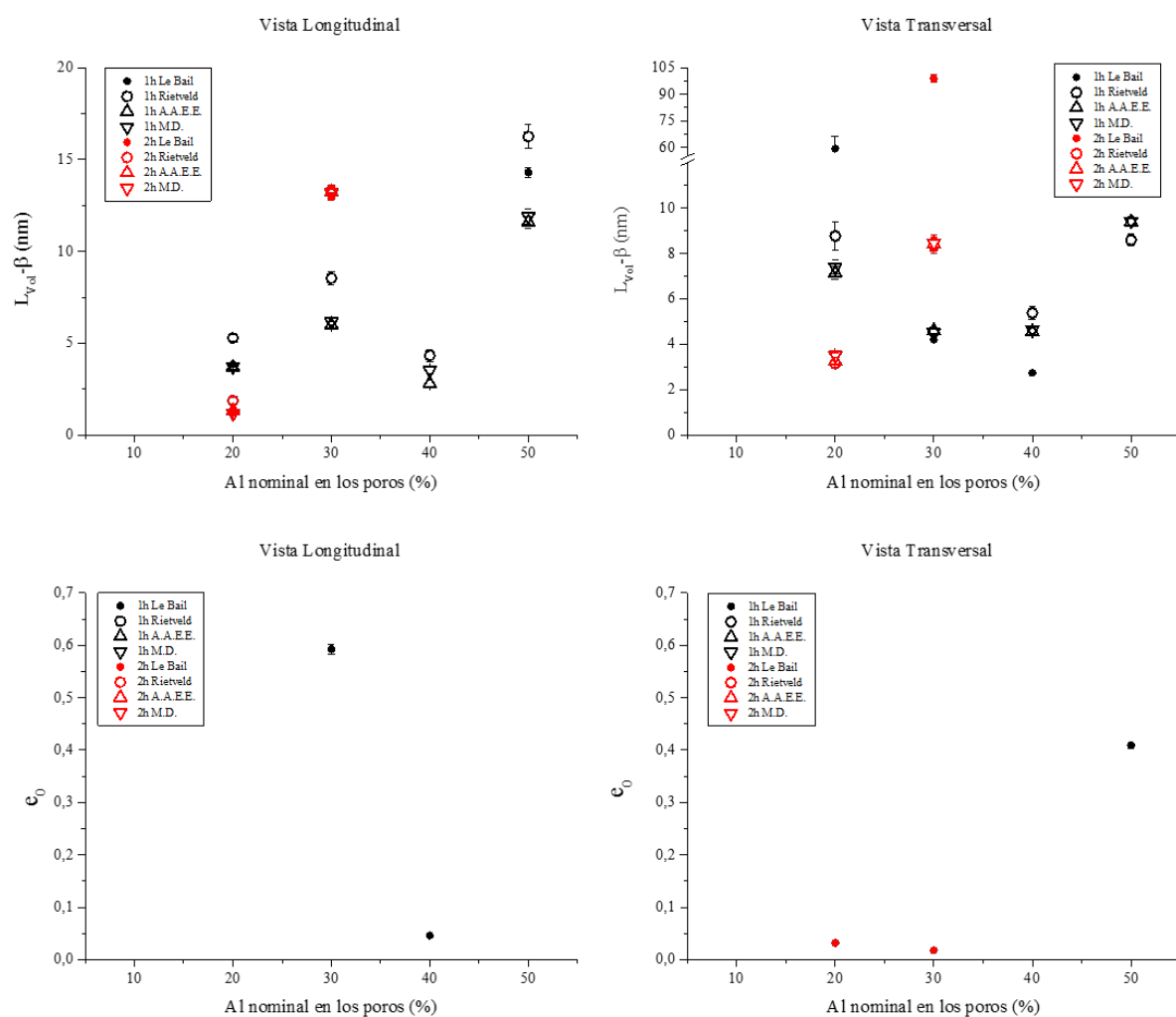


Figura 3.5.8: Tamaño de cristalito y microdeformaciones en la fase αSiC

tenidos por *Rietveld* en la longitudinal parecen ser independientes de si se ha usado o no aproximación alguna para corregir los efectos de textura, apreciándose alguna diferencia para la transversal, que en tal caso toma su valor más alto cuando se han usado armónicos esféricos. Nótese que solo en las muestras con un tiempo de residencia en el plateau más largo, se obtienen valores similares para todos los métodos de refinamiento usados, cuyos valores resultan ser a su vez los más altos.

Si. El criterio seguido en los refinamientos para considerar como parametro relevante el tamaño de cristalito, ha sido el considerar que su tamaño esté por debajo de los $300nm$. Solamente en algunas muestras para esta fase en ambos sistemas este parametro a dado valores por debajo de esta cifra, y siempre por encima de $150nm$, no siendo posible establecer en ningún caso relación alguna con las cantidades de aluminio o disiliciuro de titanio en cada caso. Sin embargo si que es posible establecer una relación entre estas proporciones y las microdeformaciones para esta fase en cada sistema: en el sistema con aluminio permanece constante en torno al 0,03, y aparece aumentar en el sistema con titanio, del 0.03 para la menor proporción de $TiSi_2$, al 0,05 en la aproximación por *Le Bail* en la de mayor, como se muestra en las graficas de la figura 3.5.11

Al. Dadas las gráficas de la figura 3.5.12, ésta parece ser la única fase cuya deformación se atenúa conforme aumenta su proporción en las muestras, no pudiéndose establecer relación alguna entre la proporción de aluminio y el tamaño de cristalito para esta fase, siendo este parámetro refinable irrelevante para la vista longitudinal, y obteniéndose unos valores dispares entre los refinamientos que necesitan de estructura patrón de los que no para la vista transversal, resultando los valores más altos para este último caso. Esta divergencia entre los valores

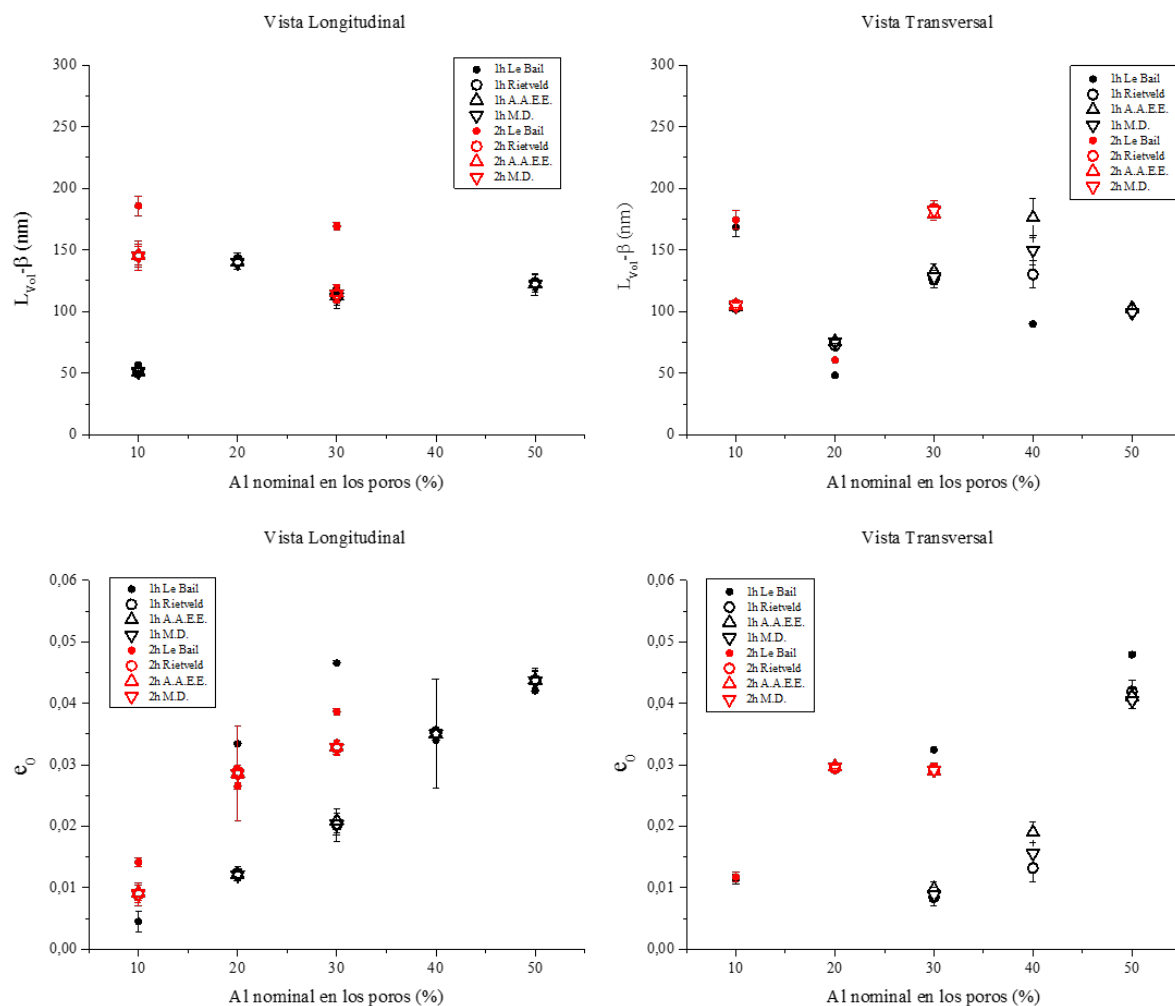


Figura 3.5.9: Tamaño de cristalito y microdeformaciones en la fase βSiC para el sistema SiC/Si/Al

para una vista y otra, y los valores más altos obtenidos bajo *Le Bail*, sucede de forma general tanto para el tamaño de cristalito como para la deformación para todas las fases estudiadas en ambos sistemas.

TiSi₂. Esta fase junto con la anterior, son las que alcanzan los valores de deformación más altos, ver figura 3.5.13. Cabe resaltar que los valores más elevados se dan para la vista transversal en las muestras con las proporciones de *TiSi₂* más altas y bajas, valores que divergen mucho de los obtenidos para la vista longitudinal, coincidiendo ambos para la muestra que queda. A diferencia de las microdeformaciones en la red, el tamaño de cristalito es un parámetro que poco ha contribuido en los refinamientos.

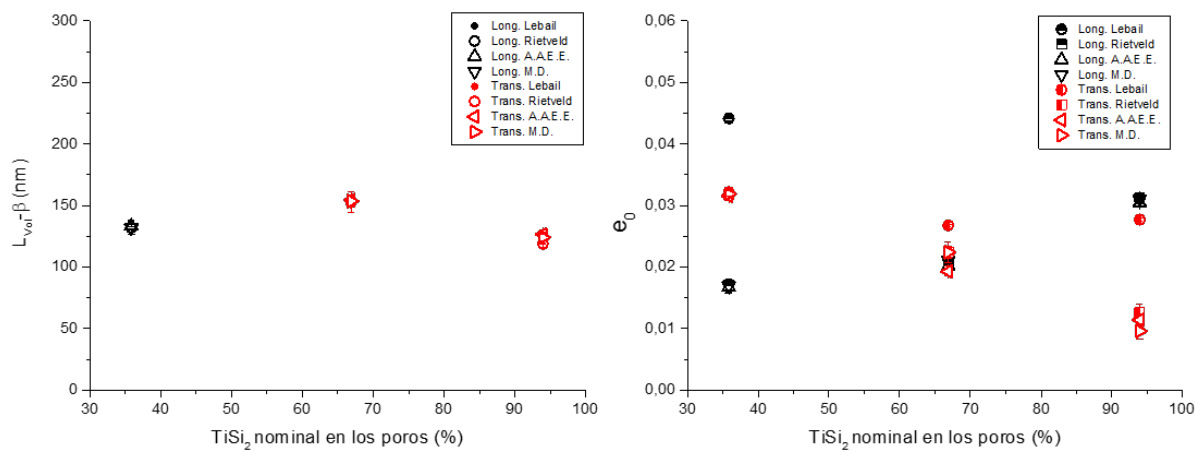
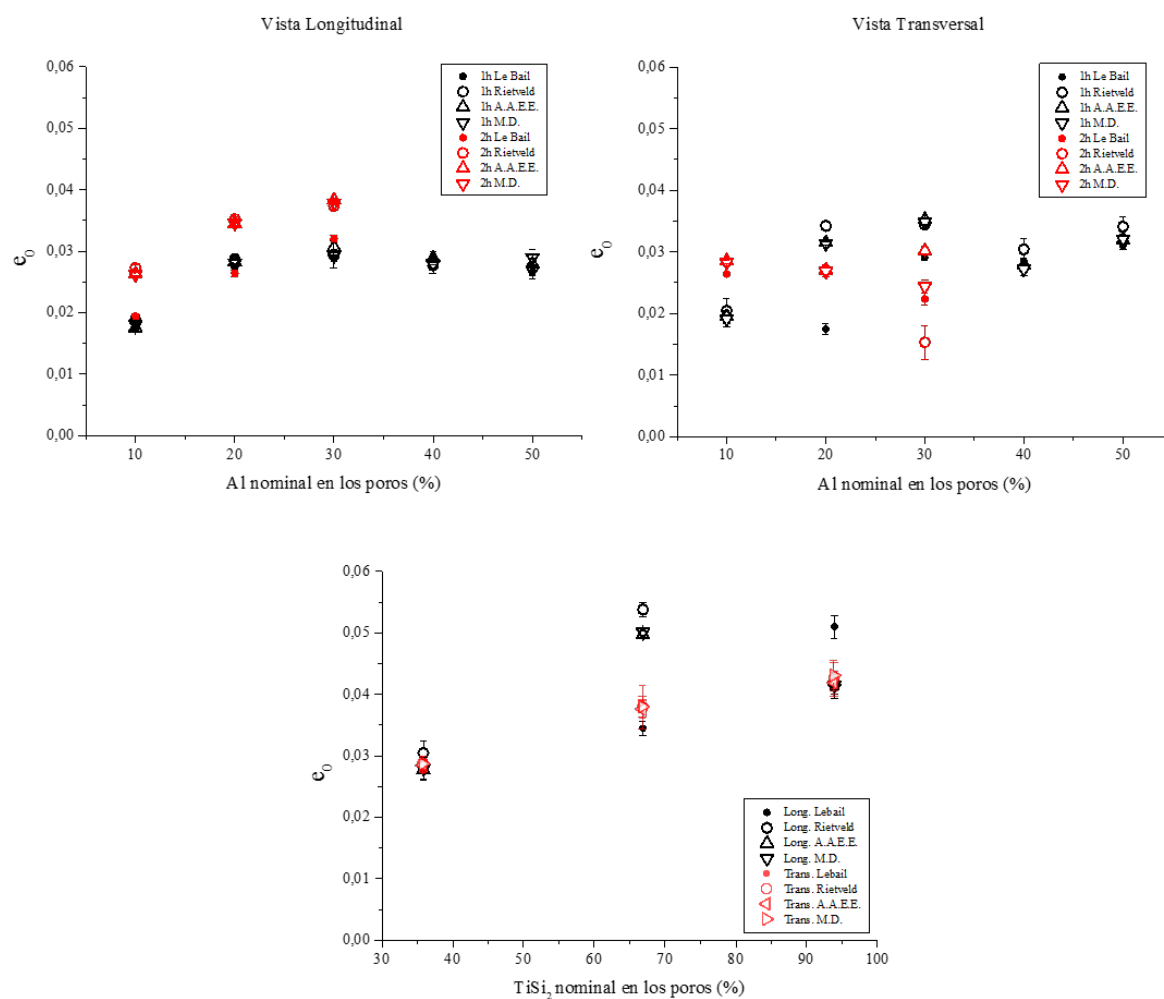
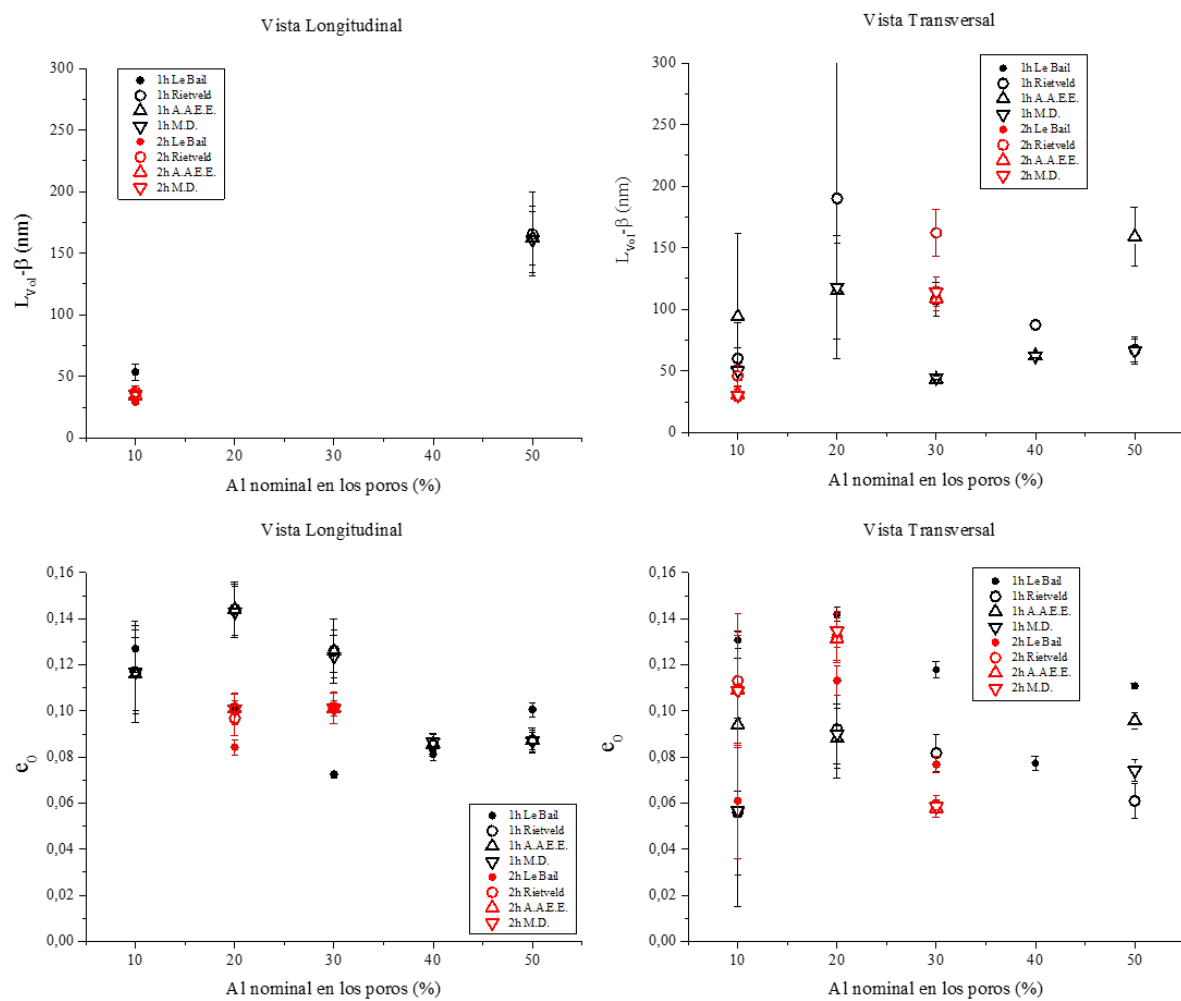


Figura 3.5.10: Tamaño de cristalito y microdeformaciones en la fase βSiC para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$

Figura 3.5.11: Microdeformaciones en la fase *Si*

Figura 3.5.12: Tamaño de cristalito y microdeformaciones en la fase *Al*

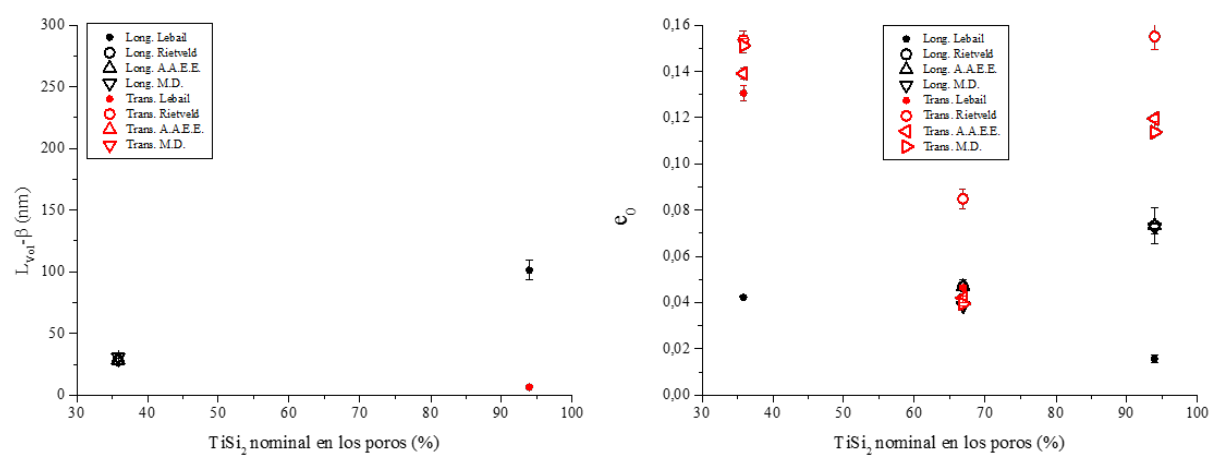


Figura 3.5.13: Tamaño de cristalito y microdeformaciones en la fase $TiSi_2$

Capítulo 4

De las propiedades mecánicas.

4.1. Introducción.

En este capítulo se muestran los resultados de caracterizar las muestras mecánicamente, mediante ensayos de microdureza, deformación por compresión a velocidad constante y dilatometría.

En el capítulo primero se mostraron los resultados rescatados de la bibliografía para ensayos de deformación por compresión sobre el carburo de silicio biomorfo o bioSiC© a partir de MDF a distintas temperaturas, así como los resultados de someter a los carbones del mismo precursor a estos ensayos. También se mostraron los resultados de los mismos ensayos sobre CERMETS obtenidos a partir de madera de haya pirolizada en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$. Sin embargo a falta de datos de dureza y dilatometría para el bioSiC© a partir de

MDF se han realizado igualmente, para poder comparar sus resultados con las CERMETS obtenidos en este trabajo.

La descripción de los equipos empleados para estos ensayos estan en los apéndices G5, G6 y G7.

4.2. Descripción y fundamento de las técnicas empleadas.

4.2.1. Ensayos de dureza.

La dureza es la medida de la resistencia de un material a ser penetrado. Esta propiedad no constituye una característica específica de los materiales, sino que esta intimamente ligada con el resto de propiedades mecánicas como el módulo elástico, la tenacidad, la ductilidad, ...Y sus valores dependen de la estructura interna, composición y defectos, así como de variables externas como la temperatura. Siendo un valor relativo, necesita de otro de referencia para que los resultados sean comparables. Los ensayos para su determinación se clasifican en tres grupos: **burdos**, de **rebote** y **penetración**.

Los **ensayos burdos** se dividen a su vez en rayado, esmerilado, corte, limado y acústico. El método de esmerilado o ensayo de chispa consiste en la comparación de la chispa de la especie problema al pasarla por la piedra de esmeril con otra patrón, la dureza vendrá dada en función de la cantidad de material arrancado por su coloración, intensidad y forma. El método de corte se basa en la resistencia de un material al ser cortado; hay que tener en cuenta el espesor. Mientras que el acústico asocia los tonos mas agudos al ser golpeado a un valor alto de la

dureza. El método de rayado fue el que dio origen a la escala de Mohs en 1882 y se basa en la resistencia que opone un material a la fractura o deformación plástica debida a la fricción producida por un objeto afilado.

El **ensayo de rebote**, conocido también como ensayo dinámico, se fundamenta en la altura que alcanza un martillo con la punta de diamante tras golpear la muestra al ser lanzado desde una altura fija. Este tipo de ensayo está directamente relacionado con el módulo elástico. El dispositivo que se usa para llevar a cabo este tipo de ensayos se llama **escleroscópico**.

En los **ensayos de penetración** el valor de la dureza viene dado por el tamaño que la huella de una punta denominada indentador o indentor, deja en una superficie plana para una carga y tiempo dados, conociéndose al sistema completo como **durómetro**. La geometría y material que conforman el indentador dan nombre a los distintos ensayos directos de dureza: *Brinell*, *Rockwell*, *Vickers* y *Knoop*. Cada uno lleva asociada una escala con el mismo nombre, un rango de aplicación, así como una norma asociada, ISO o ASTM, que establece el método de ensayo, cómo se han de calibrar y verificar los indentadores, y cuáles son los materiales sobre los que se medirán los valores de referencia para cada uno. Determinar qué método usar para una muestra problema no es nada trivial. A pesar de que cada uno de estos ensayos han sido diseñados en principio para estimar la dureza de cualquier material, la profundidad o el tamaño de la huella en relación a las dimensiones de la muestra determinan la carga y el tipo de indentador. Así, las indentaciones que dejan las huellas más grandes y profundas, macroindentaciones, son obtenidas con indentador Brinell, seguida por la Vickers y Rockwell de alta dureza como la C. Mientras que las indentaciones más pequeñas y superficiales, micro o nanoindentaciones pertenecen a los ensayos Knoop, Vickers y de baja o ultrabaja dureza como la Rockwell A[68].

Dada la inhomogeneidad de los materiales objeto de estudio de esta tesis, y la

fragilidad de alguna de sus fases, el tipo de ensayo que se ha llevado a cabo ha sido el Knoop en lugar de Vickers, dado que la huella que dejaba esta última iba siempre acompañada de grietas en las aristas, que si bien se reducían al aplicar menos carga, lejos de poder ser aprovechadas para un estudio de la tenacidad[69, 70], la fracción de área tomada por la misma no era representativa de la muestra, pues en la mayoría de las veces cogía solamente una fase de las tres presentes (Ver figura 4.2.1)

4.2.1.1. Knoop

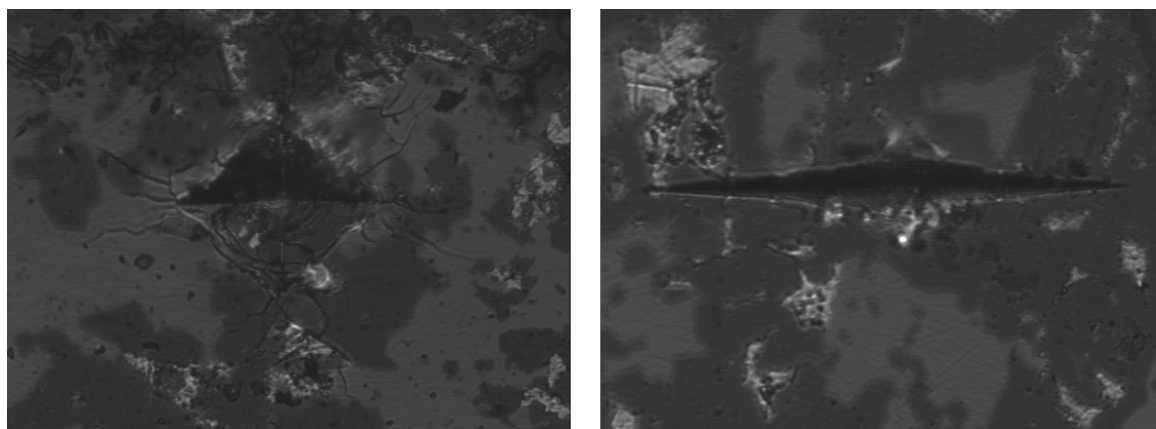
El indentador Knoop consiste en una punta de diamante piramidal de base romboédrica que mantiene un ángulo específico entre las caras paralelas y el vértice (Ver figura 4.2.2). La dureza Knoop es proporcional al cociente obtenido de dividir la fuerza que ejerce la carga aplicada entre el área proyectada de la indentación:

$$HK = c \cdot \frac{F}{l^2}$$

donde:

- F : Carga aplicada mediada en Newtons.
- l : Longitud de la diagonal mayor (mm)
- c : Constante del indentador, relacionada con el área proyectada de la indentación con la proyección de la diagonal de mayor longitud

$$C = \frac{\tan \frac{\beta}{2}}{2 \tan \frac{\alpha}{2}} \quad ; \quad \alpha > \beta$$



En las imágenes se muestran las huellas de que un indenter Vickers y otro Knopp, izquierda y derecha respectivamente, dejan con la misma carga, 1Kg, y el mismo tiempo, 15s, sobre la misma muestra, SiC/Si/Al con un 45 % de aluminio nominal en los poros. Nótese las grietas que se forman en la indentación Vickers, perdiéndose en ellas parte de la energía empleada en el ensayo.

Figura 4.2.1: Indentaciones Vickers y Knoop.

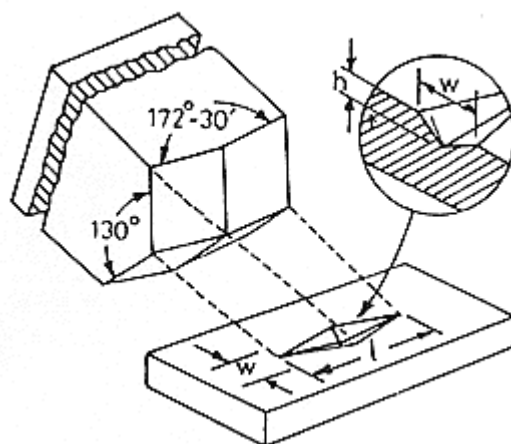


Figura 4.2.2: Indentador Knoop

Idealmente c tiene un valor de 0,07028. Donde α y β son los ángulos entre los cantos y los vertices de la piraminde romboédrica.

Luego su valor viene dado por la longitud de la diagonal mayor y la carga aplicada. Se denota por HK seguido de los parametros de la indentación, carga y tiempo:

Valor dureza HK Carga (kgf)/tiempo (s)

Por ejemplo para una carga de medio kilo durante 15 segundos se ha obtenido 1250 MPa :

1250 HK 0,5/15

Este tipo de ensayos ha sido pensado y desarrollado por la relación entre diagonales (7:1), para piezas estrechas como fibras y de bajo espesor, puesto que a diferencia de los ensayos Vickers, la profundidad de la indentación es menor en un factor cuatro respecto de aquella, generando menor campo de tensiones, y por lo tanto, menor probabilidad de generar grietas, haciéndolo idóneo para materiales frágiles. Además, a diferencia del resto de ensayos, con Knoop es posible detectar las posibles anisotropías en el material si las hubiera, puesto que los valores obtenidos dependerian de la dirección de la diagonal de mayor longitud.

4.2.2. Ensayos de deformación en compresión.

Los ensayos consisten en someter a la pieza a una fuerza compresora a velocidad constante. El dispositivo consta de dos brazos, uno de ellos móvil, sobre los que

se montan unos pistones de alúmina cilíndricos entre los cuales se coloca la muestra para ser comprimida. Para poder realizar ensayos a alta temperatura se dispone como se aprecia en la figura 4.2.3 de un horno capaz de superar los 1300°C, que rodea por completo a la muestra y permite la acción de los pistones.

Con este tipo de ensayos se pretende obtener las curvas tensión-deformación para cada muestra para poder cuantificar su ductilidad, fragilidad o su elasticidad, a partir de la tensión máxima de fractura (*Tensile Strenght*), el límite elástico (*Yield Strenght*) y el módulo de *Young*. Si bien las dos primeras se obtienen directamente de las curvas, estimar el módulo de *Young* de las muestras ensayadas necesita de la siguiente hipótesis de trabajo: la variación en la longitud que mide el sistema es la suma de la contracción de la máquina y la muestra:

$$\Delta z = \Delta z_M + \Delta z_m$$

Luego si para cada uno de los sumandos a ambos lados de la igualdad se representara fuerza frente a posición, esta expresión podría ser escrita como:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_M} + \frac{1}{a_m} \quad (4.2.1)$$

Pues la fuerza aplicada es la misma para todos, donde a , a_M y a_m son las pendientes del sistema completo, la maquina y la muestra respectivamente. Segun se define el módulo de *Young*:

$$\gamma = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F \cdot z}{A \cdot \Delta z}$$

Así para la muestra ensayada:

$$a_m = \gamma \cdot \frac{A}{z}$$

Donde A y z son la sección y altura de la muestra, que serán consideradas constantes en la región elástica. Sustituyendo en la ecuación 4.2.1 se tiene:

$$\gamma = \frac{z}{A} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_M} \right)^{-1}$$

4.2.3. Dilatometría

Mediante estos ensayos se pretende medir los cambios de longitud de estos materiales en función de la temperatura y de ellos obtener el coeficiente de expansión térmica lineal. El instrumento empleado es un dilatómetro horizontal convencional cuyo esquema se muestra en la figura 4.2.4 ; básicamente consiste en un pistón delgado y largo, uno de cuyos extremos está fijado a un transductor de desplazamiento lineal muy sensible, y el contrario apoya sobre la muestra. Este último junto a la muestra es el que se introduce en el horno habilitado en línea. El conjunto pistón y muestra pueden aislarse y sellarse para realizar ensayos en atmosfera controlada.

4.3. Procedimiento experimental.

4.3.1. Dureza

Calibrado el equipo descrito en el *apéndice G5* con el patrón de acero que para tal fin dispone el fabricante, las indentaciones se han realizado sobre las superficies pulidas de las muestras rectificadas a escuadra, ajustadas mediante el tornillo del microdurometro, de manera que la punta del indentador quede normal a ellas.

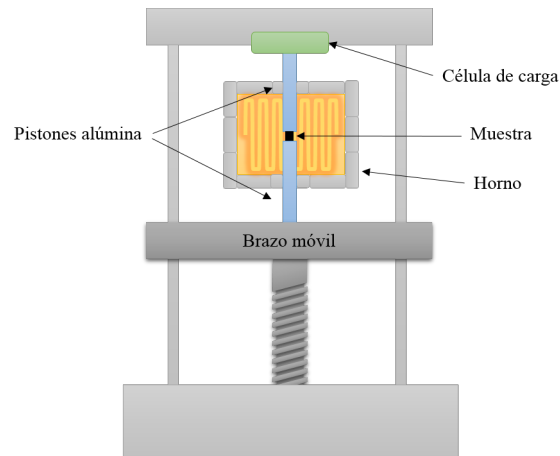


Figura 4.2.3: Máquina de deformación en compresión.

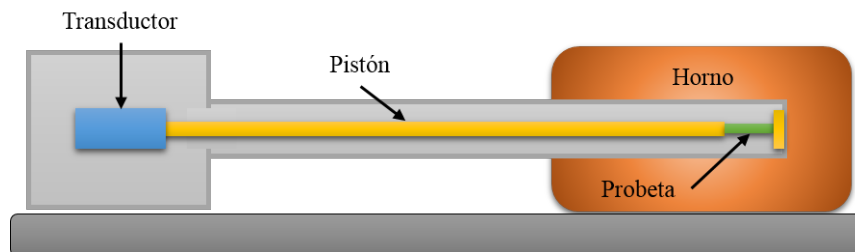


Figura 4.2.4: Esquema dilatómetro.

Se ha fijado un tiempo de indentación de 15s, tomándose un total de al menos 20 indentaciones para ambas caras de cada muestras, con una carga de 2Kg: HK 2/15

Mediante el software que acompaña al equipo se ha medido las diagonal mayor de cada huella sobre la la imagen digitalizada cada indentación, obteniedose directamente el valor calculado a partir de ella de la dureza Knoop.

4.3.2. Compresión

Las probetas con forma de paralelepipedo tomadas de las muestras para los ensayos tiene una sección de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de base y 6 mm de altura aproximadamente. Para preservar los pistones del equipo descrito en el *apéndice G6*, de posibles daños durante los ensayos, éstas se han dispuesto entre pastillas de aluminas, fijadas a estas con cianocrilato en los ensayos a alta temperatura para evitar desplazamientos. Finalizado el ensayo las pastillas eran rectificadas para eliminar cualquier resto de la probeta y asegurar el paralelismo entre sus caras.

Se realizaron seis ensayos, al menos, por muestra, tres en la dirección longitudinal y otros tres en la transversal, a temperatura ambiente, a 400°C y 600°C para el sistema con aluminio, y temperatura ambiente, 800°C , 1100°C y 1300°C para el sistema con titanio. La velocidad de compresión en los más de dos centenares de ensayos fue de $5 \mu\text{m}/\text{min}$

Antes de la realización de cada serie se verificó el alineamiento de los pistones. Asimismo el horno fue debidamente calibrado.

4.3.3. Dilatometria

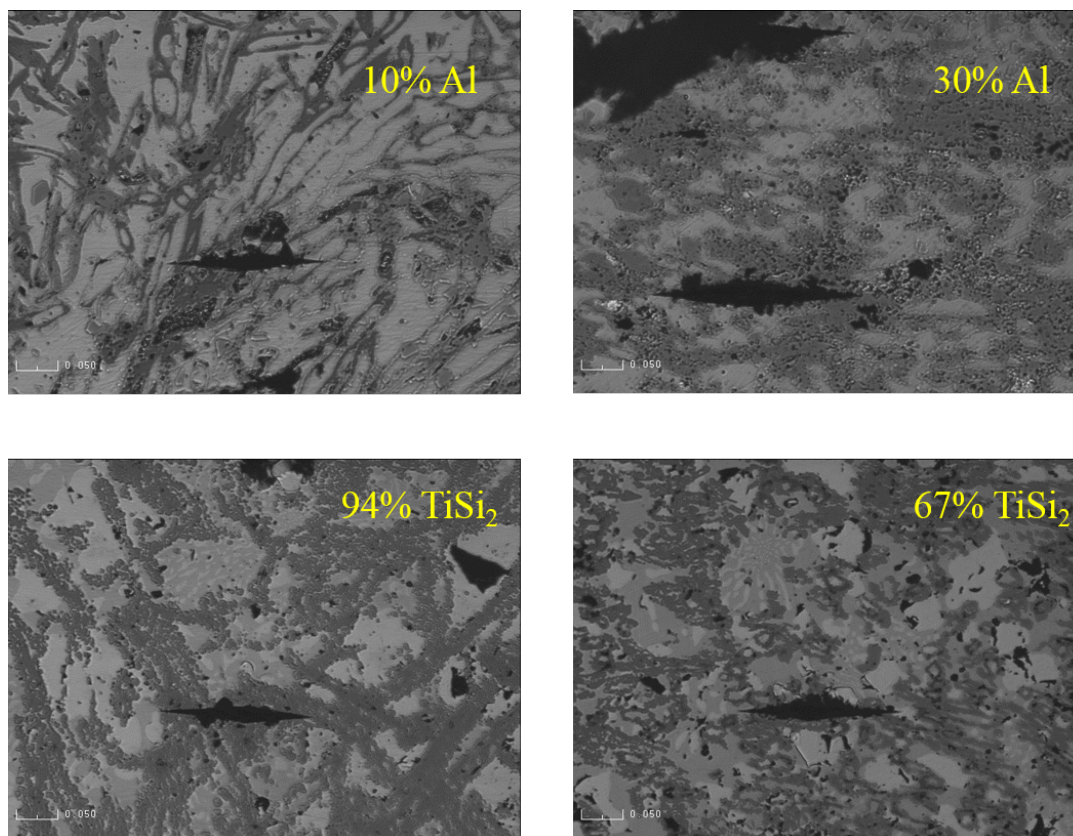
El equipo empleado en los ensayos esta descrito en el *apéndice G7*. Los ensayos se realizaron en atmosfera de argón con un caudal de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, con una rampa de temperatura de subida y bajada de 2°C por minuto, tomando datos cada 30 segundos, con una precarga de $500 \mu\text{m}$. Al igual que para los ensayos de compresión las muestras fueron rectificadas a escuadra para asegurar el paralelismo entre sus caras.

4.4. Resultados.

4.4.1. Dureza.

La carga empleada ha de ser aquella cuya microindentación deje la huella mayor sin el desarrollo de grietas, a fin de que el valor obtenido sea representativo del conjunto de la muestra y no de una fase en concreto, esto es, que el tamaño de la huella este por encima del tamaño de grano de la fase predominante. Para ambos sistemas esta ha sido de 2kg . En las imágenes de la figura 4.4.1 se observan algunas de las huellas obtenidas para ambos sistemas.

En la figura 4.4.2 se muestran los resultados de aplicar 2kg durante 15s en zonas elegidas al azar tanto sobre la cara longitudinal como transversal, para muestras que con un contenido nominal de aluminio en los poros del 10, 20, 30, 40 y 50 %, del 36, 67 y 94 % de TiSi_2 . En ellas se observa, cómo para ambos sistemas de forma general la introducción de una fase más blanda reduce los valores de dureza con respecto al sistema SiC/Si , puesto que, si la dureza Knoop para el SiC ronda los 2500MPa y para el silicio los 1100MPa [71], la introducción de fases



En las imágenes de la derecha se muestran las huellas de las microindentaciones sobre la cara longitudinal y en las de izquierda sobre la cara transversal.

Figura 4.4.1: Indentaciones Knoop

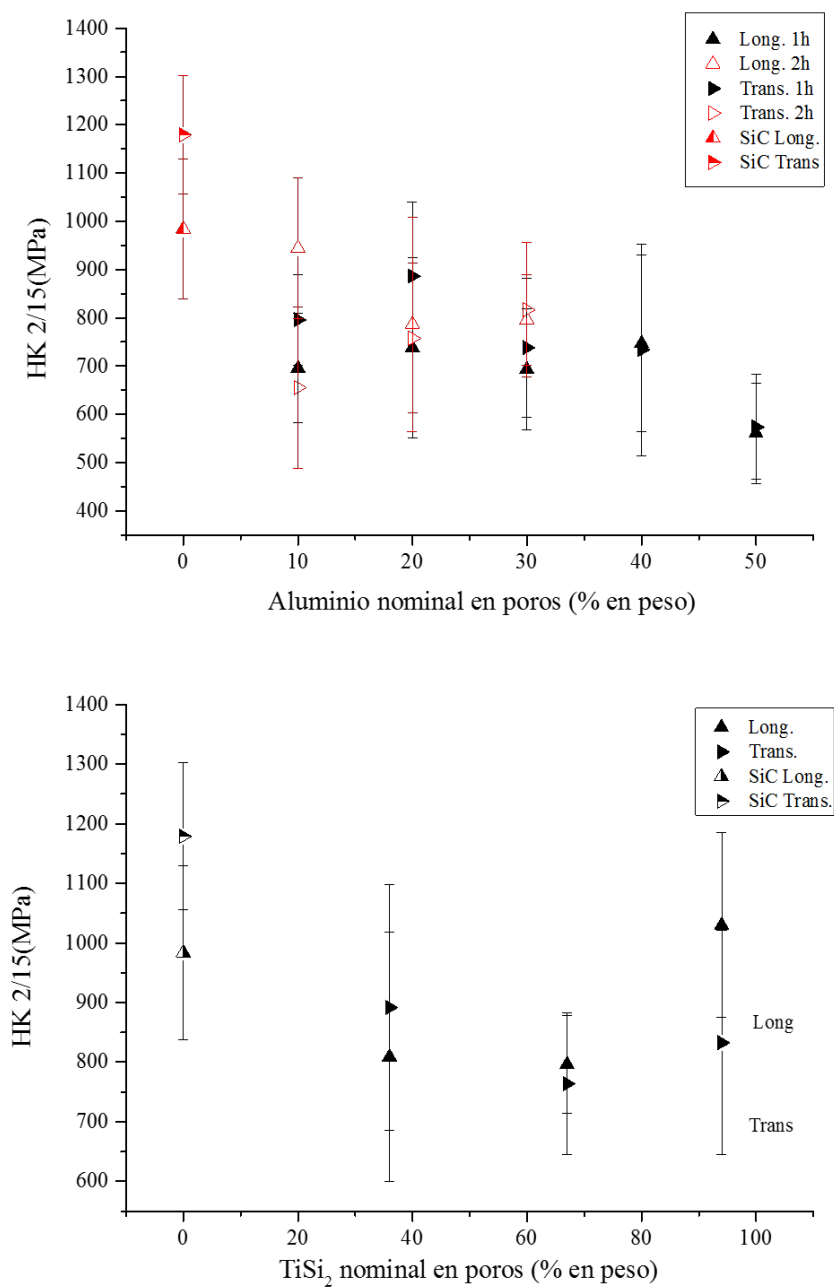


Figura 4.4.2: Dureza

como el aluminio o el $TiSi_2$ con valores de dureza que rondan los 100MPa[72] para el primero y los 800MPa[73], deben en cualquier caso reducir la dureza de la muestra que los contenga respecto de aquella que solo estaba formado por SiC y silicio. No obstante, parece existir una proporción óptima tanto de aluminio como de $TiSi_2$, que parecen romper esta tendencia; 20 % de aluminio y 94 % de $TiSi_2$. Luego el papel que juega la microestructura es determinante, reflejado igualmente en la anisotropía de la muestra, pues los valores medidos para la cara transversal y longitudinal difieren:

- En el sistema con aluminio los valores para cara transversal superan a los de la longitudinal en las muestras con una hora de permanencia en el *plateau*, invirtiéndose estos valores para las muestras con mayor tiempo de residencia en el *plateau*. Nótese que los valores medidos para ambas caras convergen cuando aumenta la proporción de aluminio, independientemente del tiempo de residencia en el *plateau*.
- En el sistema con titanio, cuando la proporción del $TiSi_2$ en los poros es la más baja, los valores para la cara transversal superan a la longitudinal, coincidiendo con lo observado para el bioSiC© _MDF y las muestras con aluminio con menor permanencia en el *plateau*. Sin embargo, cuando la proporción de este intermetálico aumenta, los valores para la cara longitudinal superan a los de la cara transversal, obteniéndose la máxima divergencia entre ellos cuando la proporción de $TiSi_2$ es máxima, alcanzándose igualmente los valores más altos

Así, un aumento en la proporción de aluminio en los poros reduce la anisotropía, homogeneizando la respuesta mecánica en los ensayos de dureza sobre las dos caras. Mientras que un tiempo de residencia en el *plateau* más largo, a excepción

de la muestra con un 10 % de aluminio en los poros, consigue el mismo efecto. Luego, o bien, tanto la proporción de aluminio como el tiempo de residencia en el *plateau* determinan el grado de replicación de la estructura del precursor tras la conversión del carbón en carburo. O bien una mayor proporción en el volumen que ocupan los poros el eutéctico, fase mecánicamente más débil, es la responsable de la merma progresiva en los valores obtenidos; observese que para el sistema con titanio, la diferencia mínima entre los valores de dureza para ambas caras se obtiene para la concentración intermedia, la más cercana al eutéctico.

4.4.2. Compresión.

4.4.2.1. Sistema $SiC/Si/Al$

En las gráficas de las figuras 4.4.3 , 4.4.4 y 4.4.5 se muestran a modo representativo uno de los tres ensayos realizados para cada muestra, sobre ambas caras, longitudinal y transversal, y para distintos tiempos de residencia en el *plateau*, a temperatura ambiente, 400°C y 600°C. En todas ellas se dibuja la tensión real¹ frente a la deformación sufrida por la muestra, mostrando en la primera, la variación con respecto a la temperatura y en las otras dos, la variación con respecto a la composición. Según estas gráficas, el comportamiento a temperatura ambiente es completamente elástico hasta la tensión de fractura catastrófica, cuyo valor decrece conforme aumenta la proporción de aluminio en los poros. En los ensayos a más alta temperatura la fase dúctil empieza a mostrar su carácter, reflejando un comportamiento plástico antes de alcanzar la tensión máxima. Hay que puntualizar, que ninguno de los resultados obtenidos de los ensayos a

¹La razón entre la tensión y la deformación en cada instante

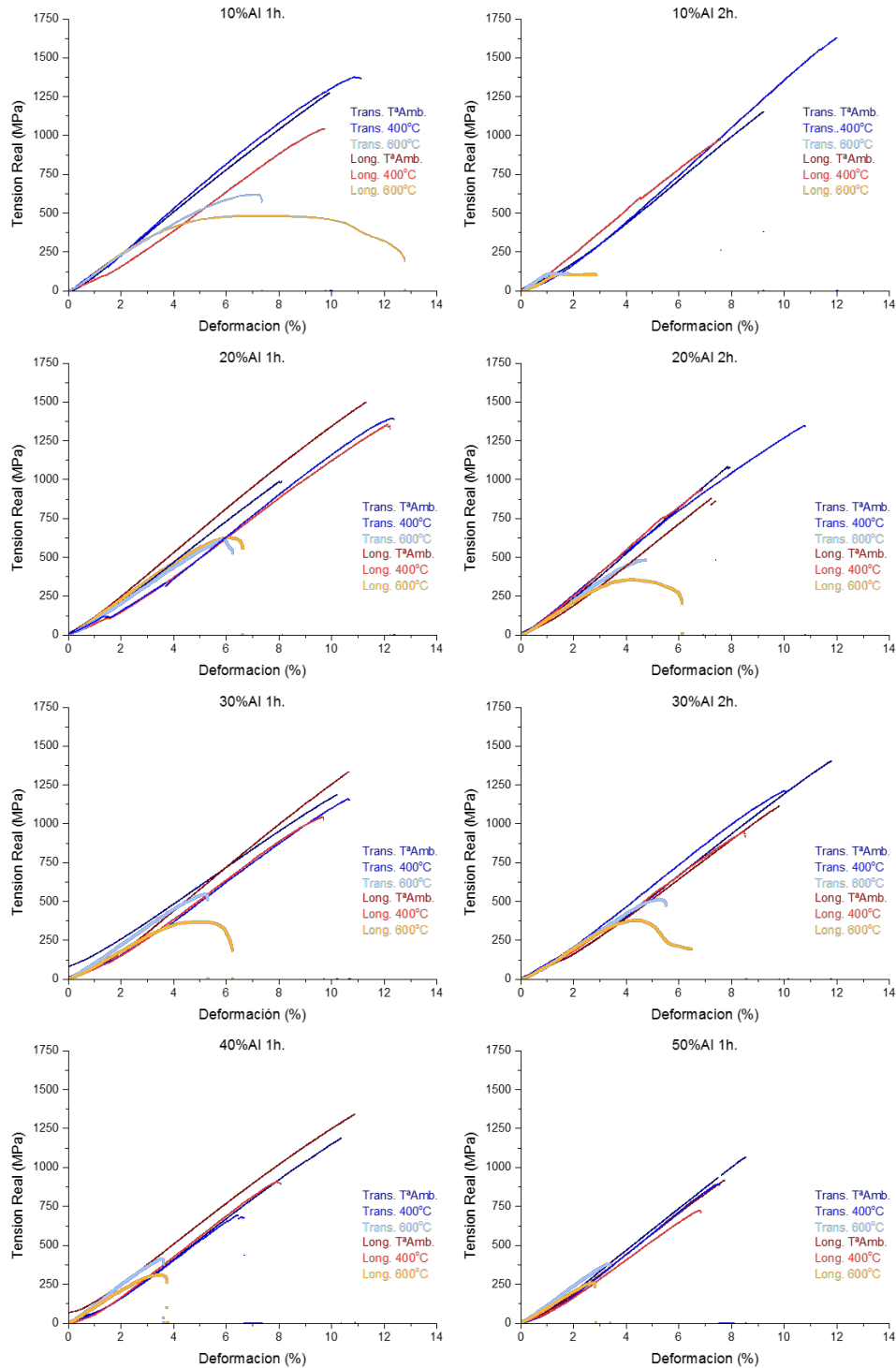


Figura 4.4.3: Ensayos compresión sistema SiC/Si/Al: variación con la temperatura

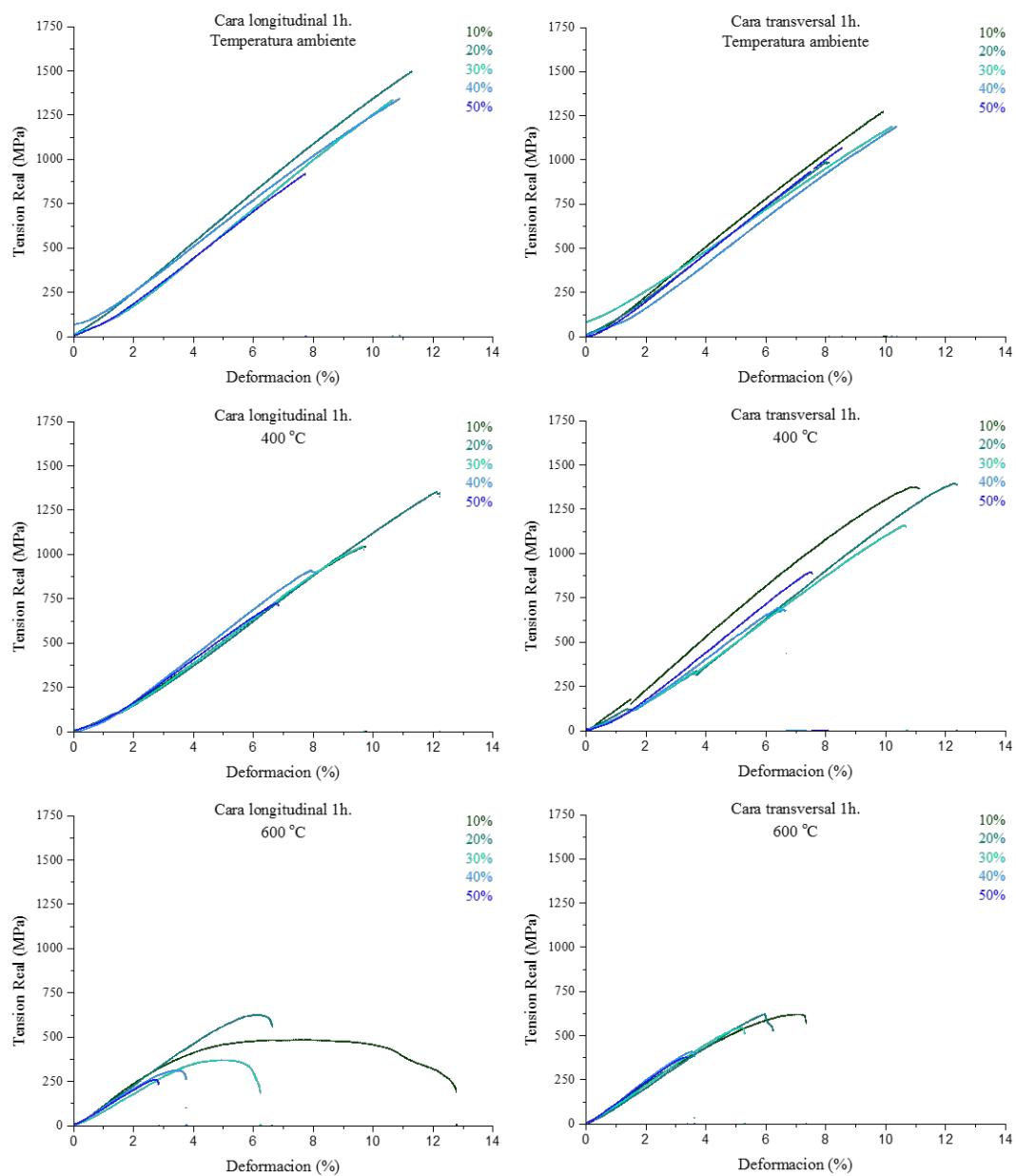


Figura 4.4.4: Ensayos compresión sistema SiC/Si/Al: variación con la proporción Al, 1h plateau

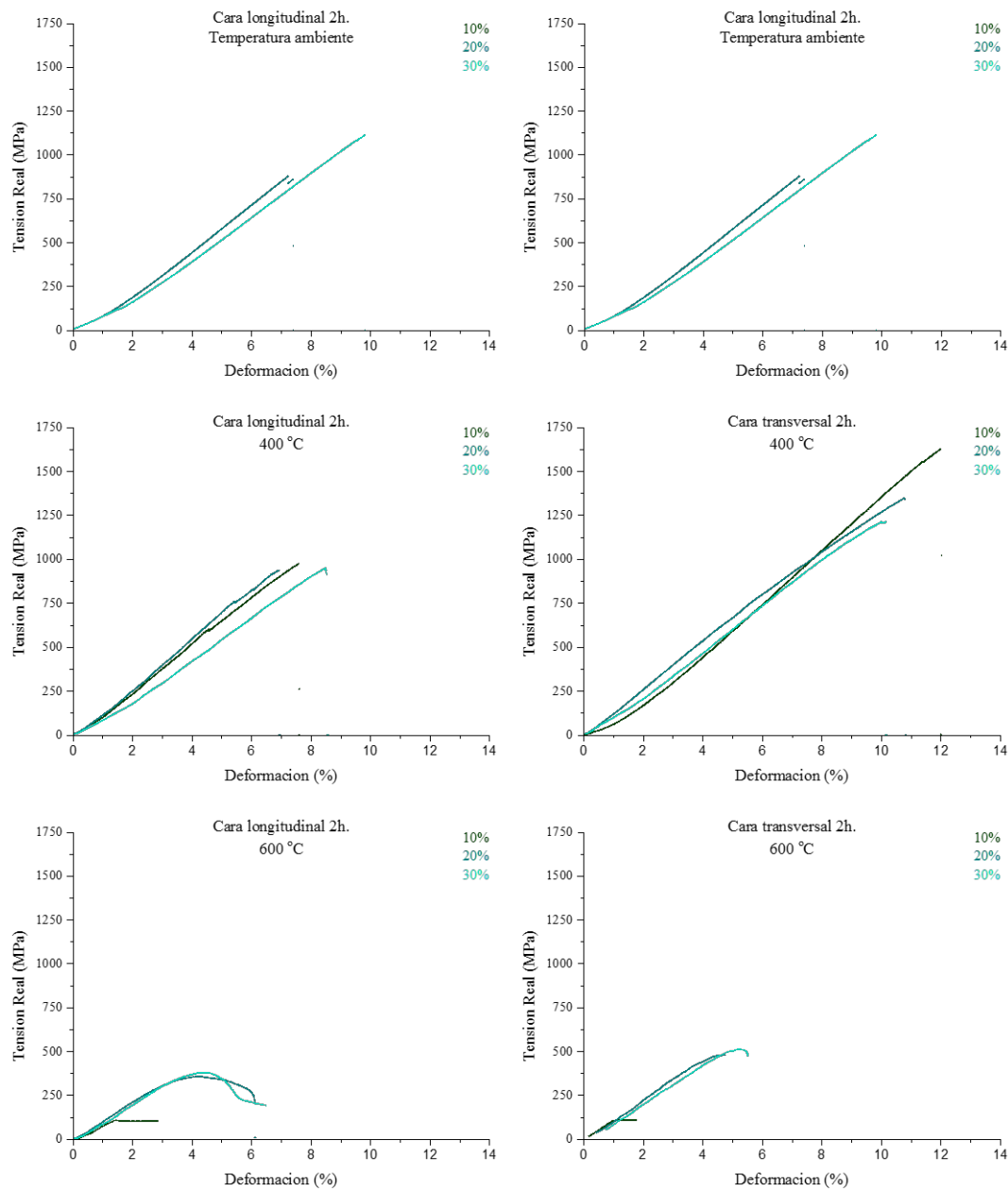


Figura 4.4.5: Ensayos compresión sistema SiC/Si/Al

temperatura ambiente, para la cara longitudinal de las muestras con un 10 % de aluminio en peso en los poros está recogido en las gráficas, pues todos ellos, sin llegar a romper, superan el límite de seguridad establecido para los ensayos; con el fin de no dañar la célula de carga de 20kN se fijó en 1750N. Como el valor máximo alcanzado por una probeta de estas muestras en la dirección transversal está cerca de los 1600MPa, se ha tomado ésta cantidad como valor simbólico máximo para la dirección longitudinal para esta composición. Otra opción hubiera sido reducir el area de las bases de las probetas sujetas a compresión, pero se comprometía el paralelismo entre las mismas.

Si bien en los ensayos realizados a temperatura ambiente la tensión máxima coincide con la de rotura, en las muestras ensayadas a 400°C existe un régimen plástico antes de llegar a la tensión máxima, para romper en ese punto o hacerlo poco después. Esta tendencia resulta más evidente en las curvas de los ensayos a 600°C, donde se rebasa temperatura de fusión del eutéctico silicio-aluminio, 577°C. En las gráficas de las figuras 4.4.6 y 4.4.7 se recoge el promedio de las tensiones máximas, así como los valores promedios de los límites aparentes de elasticidad cuando la deformación remanente es del 0,2 %², para los ensayos realizados tanto a temperatura ambiente como a 400°C y a 600°C, frente a la cantidad de aluminio nominal en los poros. En la figura 4.4.7 también se muestra la gráfica donde se representa el módulo de *Young* para cada muestra frente a la proporción de aluminio en los poros. En todas ellas se observa con más claridad, cómo tanto el incremento del aluminio en los poros, cómo el de la temperatura, merma la resistencia mecánica en compresión. Nótese, que independientemente de la cara sobre la que se realicen los ensayos, los mejores resultados se obtienen para la muestra con un 20 % de aluminio en los poros, excepto a temperatura ambiente que se consigue para la muestras con tan solo un diez.

²0,2 % Offset Yield Strenght

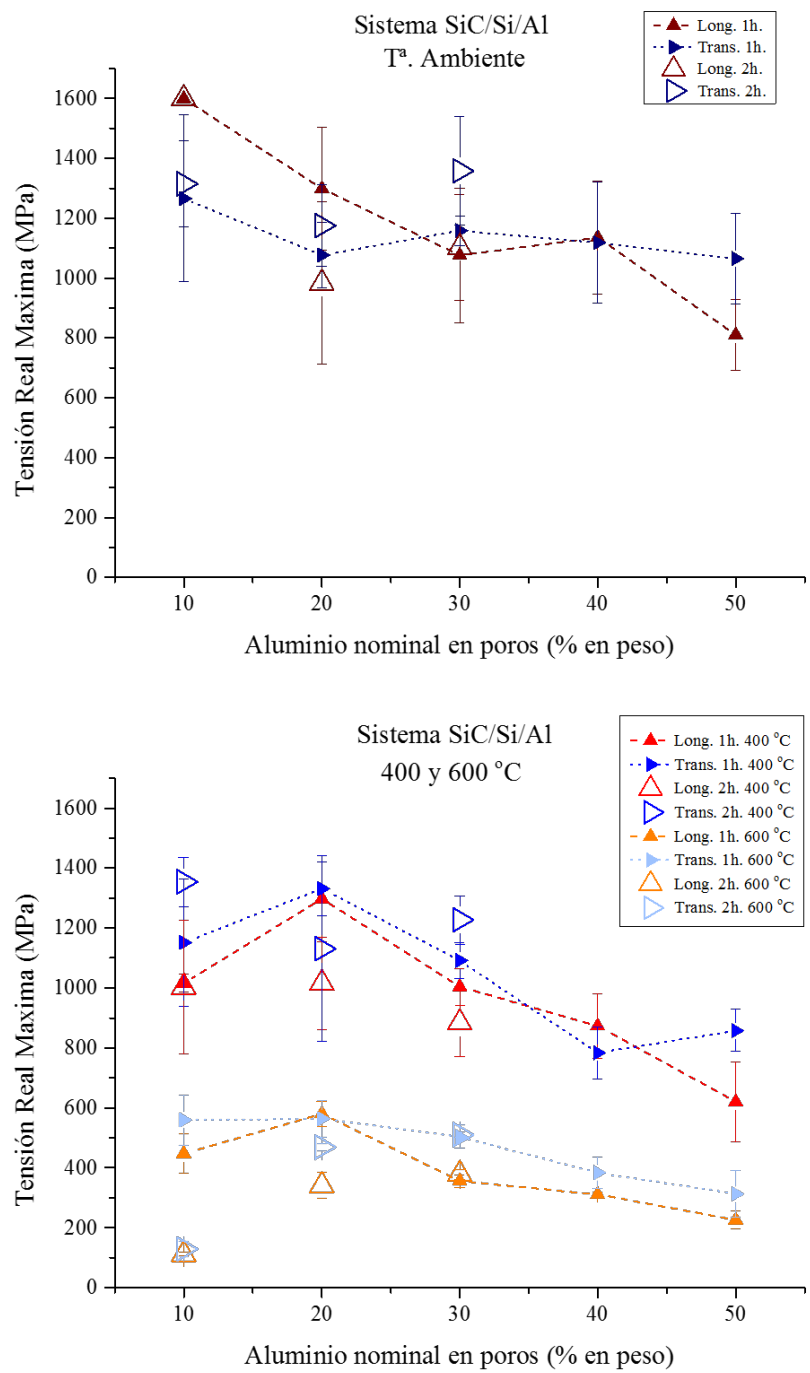


Figura 4.4.6: Tensiones máximas para el sistema *SiC/Si/Al*

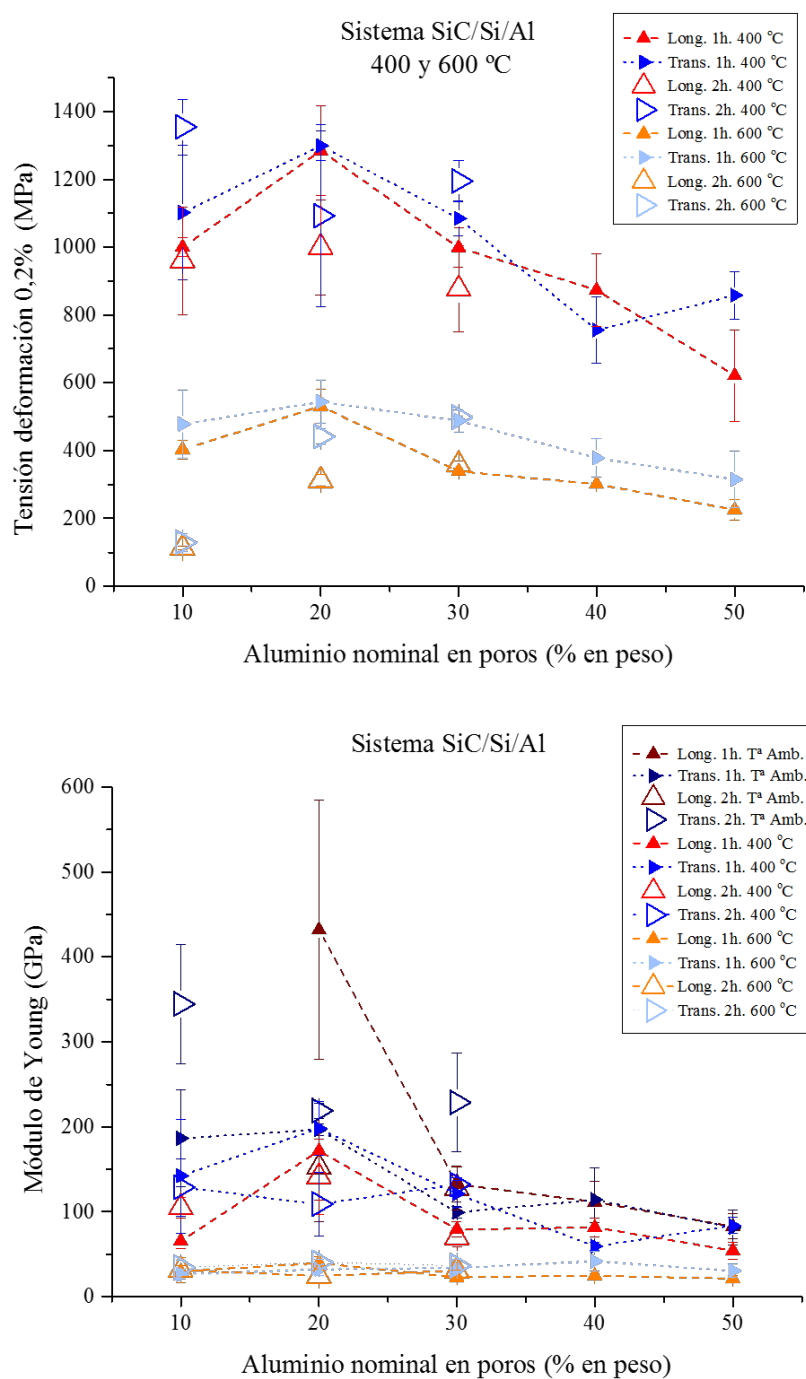


Figura 4.4.7: Tensión cuando la deformación remanente es del 0,2 % y módulo de Young para el sistema *SiC/Si/Al*

En estos ensayos se pone de manifiesto nuevamente con claridad, la anisotropía resultante de la microestructura de las muestras. Los valores más altos en los ensayos realizados a temperatura ambiente, se registran para la cara longitudinal en las muestras con menor proporción de aluminio. Este resultado se invierte, en muestras con un porcentaje en aluminio del 30 % y superior, cuando el tiempo de residencia en el *plateau* ha sido de una hora, y a partir del 20 % cuando ha sido de dos. En los ensayos a mayor temperatura, el valor promedio, tanto de la tensión máxima como el de la tensión cuando la deformación remanente es del 0,2 %, es mayor sobre la cara transversal; con la excepción de la muestra con un 40 % de aluminio y una hora de residencia en el plateau en los ensayos a 400°C. Nótese que la divergencia entre los valores para ambas caras son menores para estas temperaturas de ensayo, siendo mínima para la muestra con un 20 % de aluminio en los poros, tanto en los ensayos a 400°C como a 600°C, coincidiendo además para esa proporción, los valores más altos para la tensión máxima y tensión remanente cuando la deformación es del 0,2 %.

En la gráfica inferior de la figura 4.4.7, se muestra el valor promedio para cada muestra, de los valores estimados del módulo de *Young* en cada ensayo, frente a la proporción nominal de aluminio bajo las diferentes temperaturas de ensayo. En ellas se observa claramente como su valor descende conforme aumenta la temperatura de ensayo y la proporción de aluminio en las muestras, excepto en los ensayos realizados a más alta temperatura, donde no se aprecia tendencia alguna; sus valores permanecen prácticamente constantes. Al igual que ocurría con las tensiones máximas, la tendencia general es independiente de la cara sobre la que se ha ejercido la presión, pero a temperatura ambiente, los valores más altos se alcanzan para la cara longitudinal en muestras infiltradas con una hora de residencia en el *plateau*, igualándose con la transversal cuando va aumentando la proporción de la fase dúctil; a partir del 30 % de aluminio en los poros. Ésta

tendencia se invierte cuando aumenta el tiempo de residencia en el *plateau* a dos horas, así como en los ensayos a 400°C independientemente del tiempo de permanencia en el *plateau*, a excepción de las muestras con un 20 % de aluminio en los poros cuando este es dos horas, y en las muestras con un 40 % cuando es solo de una. Nótese además que la diferencia entre los valores para ambas caras solo se reduce conforme aumenta la proporción de aluminio a temperatura ambiente.

De lo observado, no se puede inferir que un mayor tiempo de residencia en el *plateau* mejore las propiedades mecánicas para este sistema. Pero nótese, que el incremento en la tensión real máxima y en la tensión remanente cuando la deformación es del 0,2 % para muestras con dos horas de residencia en el *plateau* en los ensayos a 600°C , coincide con el incremento en la proporción de SiC observada en las gráficas 3.5.2 del capítulo anterior.

En las imágenes de las figuras 4.4.8 y 4.4.9 se muestran algunas superficies de fractura de las muestras ensayadas. La primera corresponde a imágenes de muestras con un 10 % de aluminio ensayadas a temperatura ambiente, columna de la izquierda, y a 600°C , columna de la derecha. La segunda corresponde a muestras con un 50 % de aluminio en los poros ensayadas en las mismas condiciones. Como se puede observar, independientemente de la temperatura de ensayo, no hay gran diferencia entre las superficies de fractura con las muestras de un 10 % de aluminio, a pesar de la extensa región plástica que presentan los ensayos a mayor temperatura. La fractura es claramente intergranular a través de la fase más frágil, el silicio, donde los granos de las fases más duras dejan huellas sobre las fases más blandas en la dirección de compresión. La misma morfología presenta las muestras con un 50 % de aluminio en los poros para los ensayos a temperatura ambiente, pero difiere bastante de la que se encuentra en las muestras con la misma proporción ensayadas a 600°C , donde se observa con claridad, que parte de

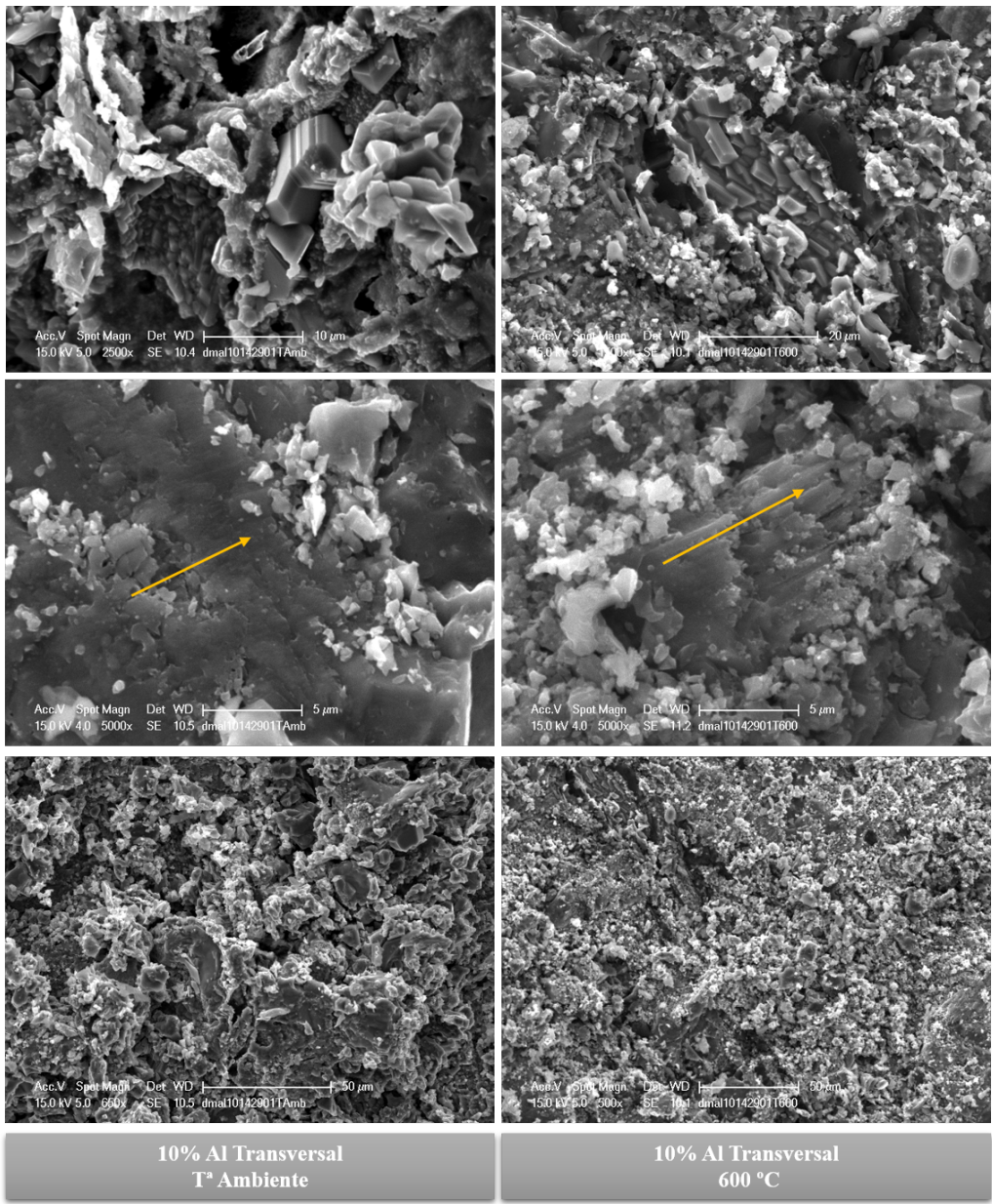


Figura 4.4.8: Superficies fractura SiC/Si/Al

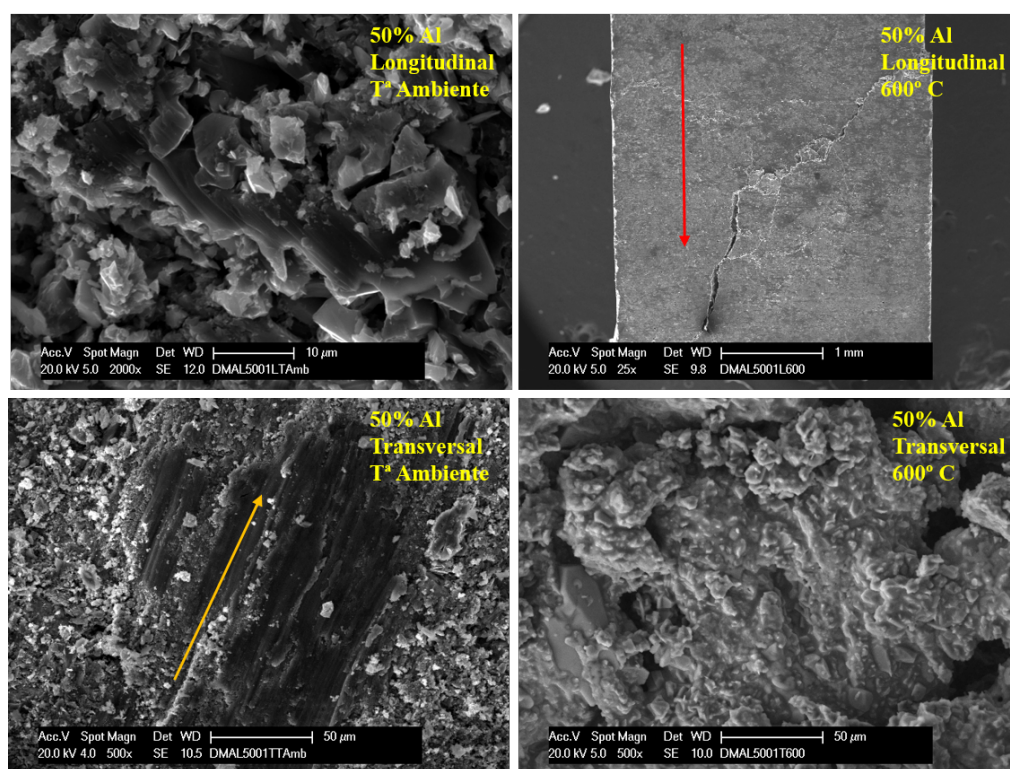


Figura 4.4.9: Superficies de fractura SiC/Si/Al

la fase blanda estaba líquida o cerca de estarlo, ya que no se aprecian los surcos que deja la fase dura sobre la blanda.

4.4.2.2. Sistema $SiC/Si/TiSi_2$.

En las gráficas de la figuras 4.4.10 y 4.4.11 se muestra la variación con respecto a la temperatura y con respecto a la composición de algunas de las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos para éste sistema a temperatura ambiente, 800°C, 1100°C y 1300°C. En la primera se observa con claridad los efectos del incremento de la temperatura, que como en el sistema anterior, merma las propiedades mecánicas del sistema, reduciendo los valores que alcanza la tensión máxima, y la aparición de un régimen plástico a partir de los 800°C independientemente de la proporción de $TiSi_2$. En la segunda se observa cómo el efecto de aumentar la proporción $TiSi_2$ solamente tiene efecto en los ensayos a temperatura ambiente.

En las gráficas de la figura 4.4.12 se muestran los valores promedios frente a proporción nominal de $TiSi_2$ en los poros de las tensiones máximas de ruptura, las tensiones máximas, el límite aparente de elasticidad cuando la deformación remanente es del 0,2 % y el módulo de *Young*. Al igual que en el sistema anterior los valores obtenidos sobre la cara longitudinal superan a la trasversal únicamente a la temperatura ambiente, pudiendose establecer claramente a esta temperatura para ambas una relación inversamente proporcional entre la tensión máxima y la proporción de $TiSi_2$. Esta proporcionalidad parece perderse en el resto de ensayos a altas temperaturas, obteniendose valores similares independientemente de la cantidad de $TiSi_2$ en los poros.

Los valores obtenidos para el módulo de *Young* mediante el método propuesto, únicamente tienen sentido cuando la pendiente de la máquina es mayor que la

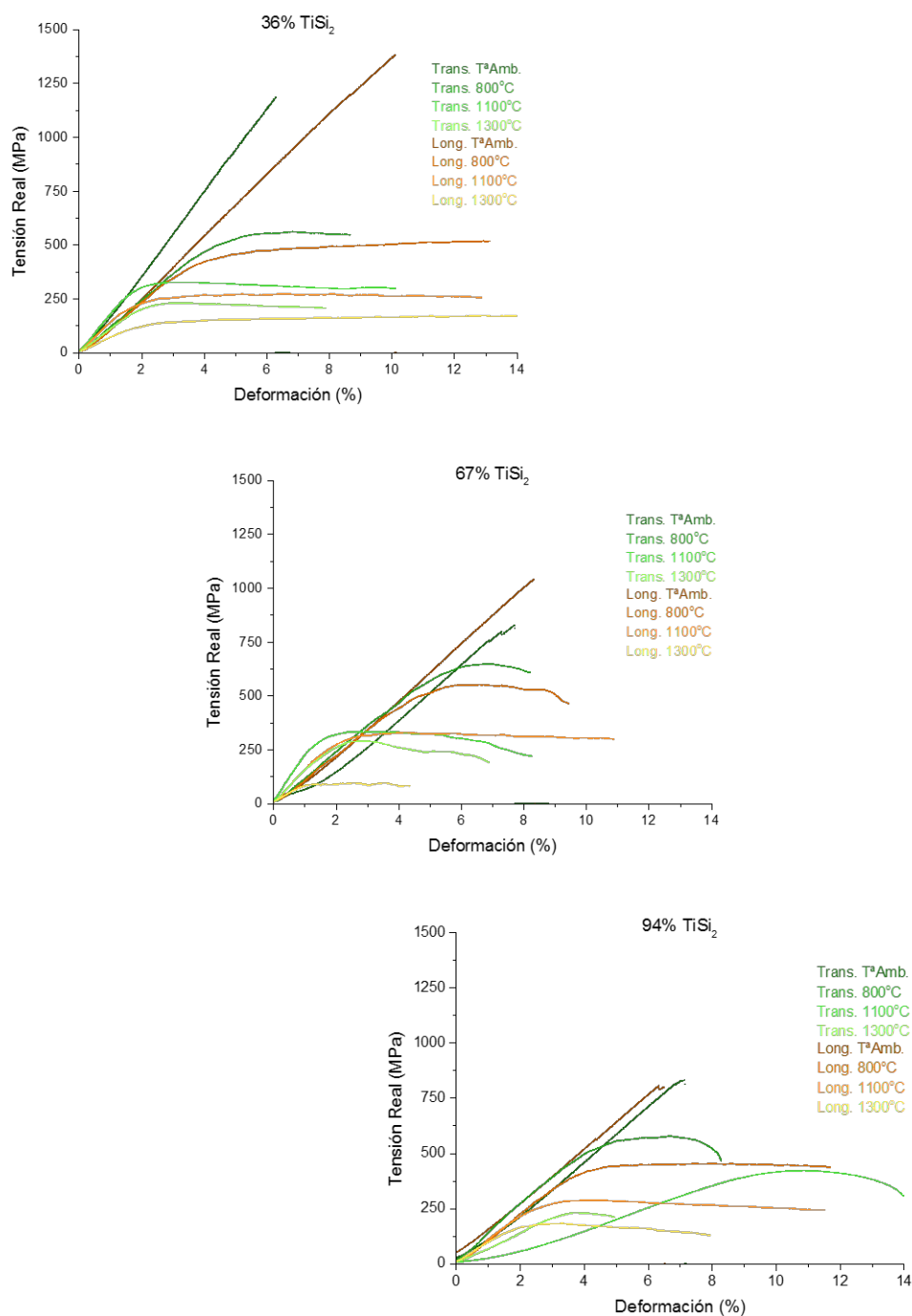


Figura 4.4.10: Ensayos compresión sistema SiC/Si/ $TiSi_2$: variación con la temperatura

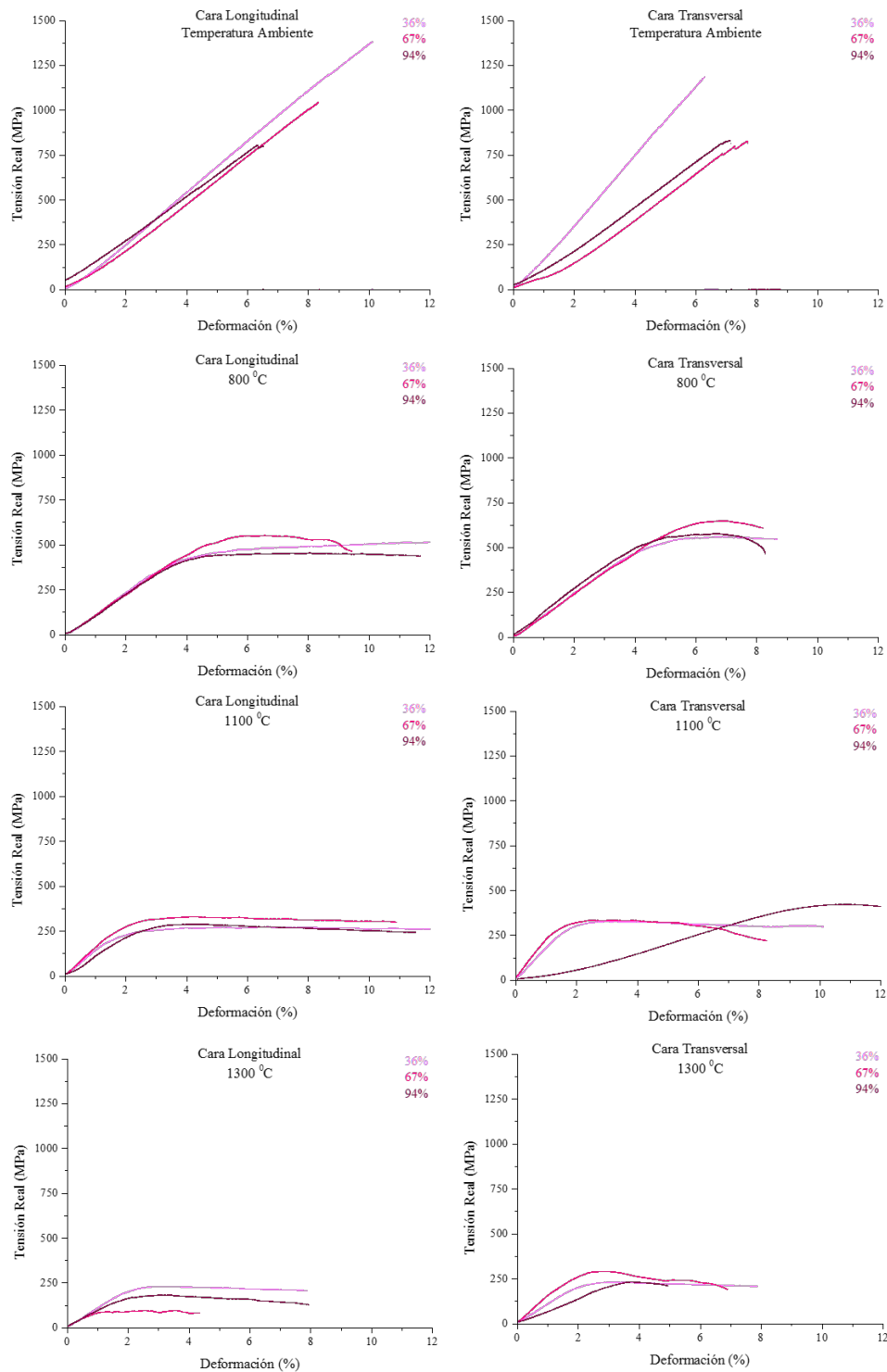


Figura 4.4.11: Ensayos compresión sistema SiC/Si/TiSi₂: variación con la composición

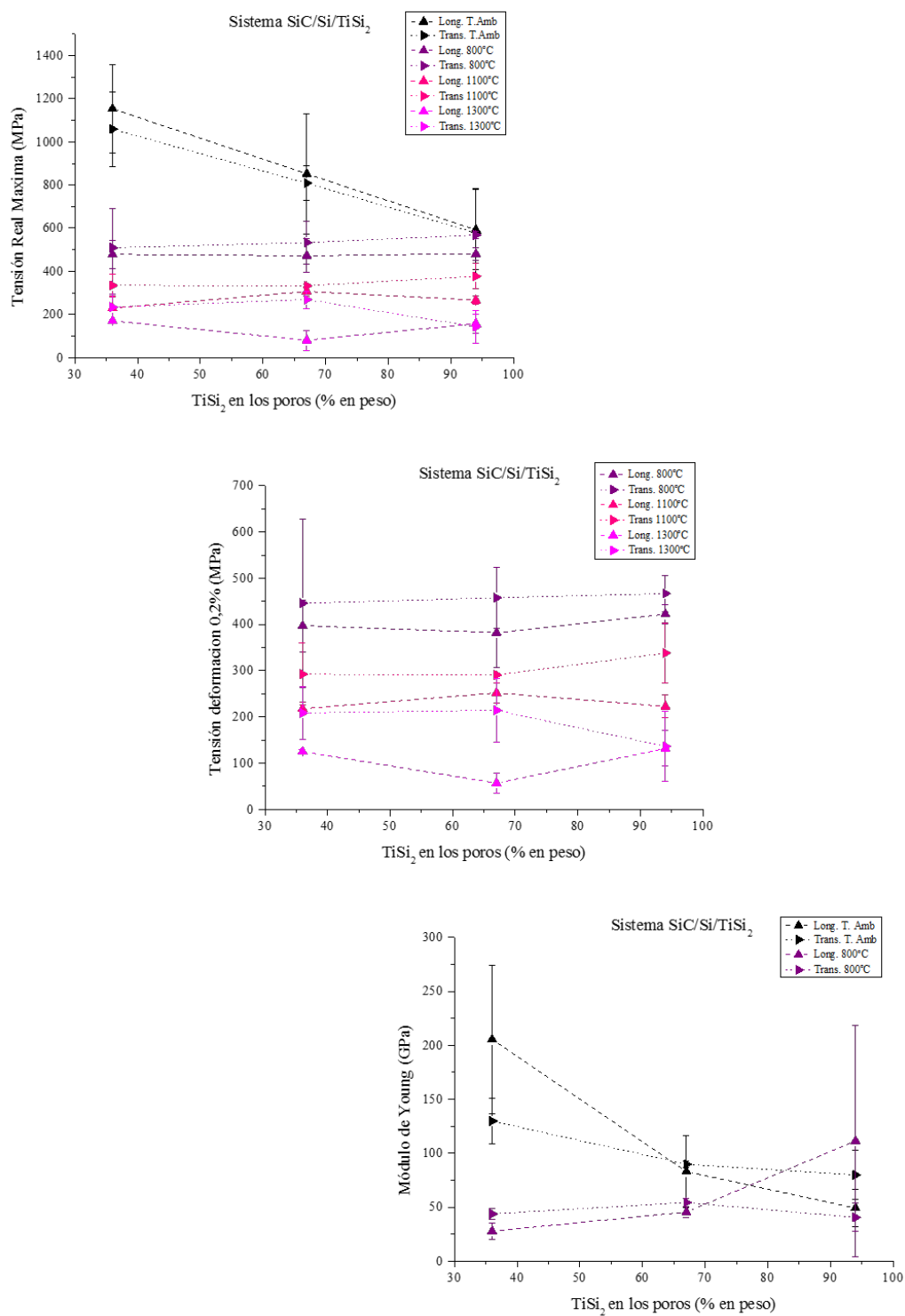


Figura 4.4.12: Tensiones máximas, límite aparente de elasticidad y módulo de Young.

de la muestra y máquina juntas, esta condición sólo parece cumplirse en su totalidad para este sistema a temperatura ambiente y a 800°C, en el resto de los ensayos a mayor temperatura se obtienen curvas con pendientes superiores a la de la máquina, obteniéndose valores negativos para el módulo de *Young*. En las gráficas correspondiente de la figura 4.4.12, nótese que los valores para el módulo a temperatura ambiente descienden cuando aumenta la proporción de $TiSi_2$ en las muestras, no apreciándose tendencia en los ensayos realizados a 800°C sobre la cara transversal, disparándose el valor promedio y su desviación en los ensayos sobre la cara longitudinal de la muestra con un 96 % de $TiSi_2$ en los poros respecto del resto; señal de que el método propuesto para determinar el módulo de *Young* flaquea al aumentar la temperatura y la proporción de $TiSi_2$.

En las imágenes de la figura 4.4.13 se muestran superficies de fractura, grietas y otras huellas que la presión ha dejado en las muestras. Las superficies de ruptura corresponde a un patrón de propagación de grietas intergranular, al igual que en el sistema con aluminio. En la mayoría de los ensayos a alta temperatura la muestras se ha deformado sin llegar a romper catastróficamente, tomando la probeta la forma típica de barrilete, así como la extrusión de la fase más blanda como se muestra en la imagen superior izquierda de dicha figura.

4.4.3. Dilatometría

Los resultados de los ensayos de dilatometría sobre probetas de las muestras de $SiC/Si/Al$ aparecen en las gráficas de la figura 4.4.14 . El coeficiente de dilatación lineal resulta negativo en las muestras con menor proporción de aluminio, por debajo del 45 % de aluminio nominal en peso en el volumen que ocupan los poros. Para esta proporción y por encima de ellas, o bien la pendiente es casi

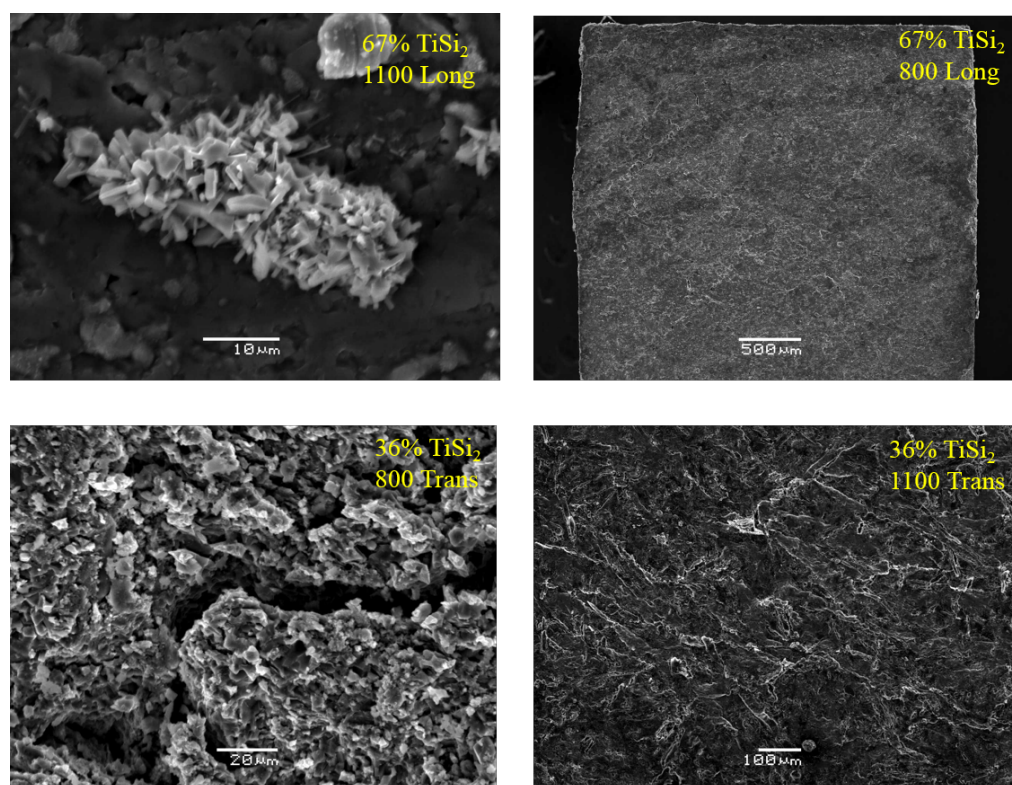


Figura 4.4.13: Superficies de fractura $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$

nula para todo el rango de temperaturas, o es positiva, reduciéndose su valor conforme aumenta la temperatura, hasta cambiar de signo en algún caso.

En la gráfica de la figura 4.4.15 se muestran los resultados para el sistema $SiC/Si/TiSi_2$, muy similares a los obtenidos en el sistema anterior cuando la proporción de aluminio en los poros está por debajo de 45 %. En la misma gráfica está dibujada la curva de una muestra infiltrada únicamente con silicio, sistema SiC/Si , obteniéndose idéntico resultado, pendiente negativa.. Este resultado confirma que este fenómeno es intrínseco al sistema SiC/Si ó $SiC/Si/C$ y que la adición de un tercer elemento puede reforzarlo, inhibirlo o invertirlo.

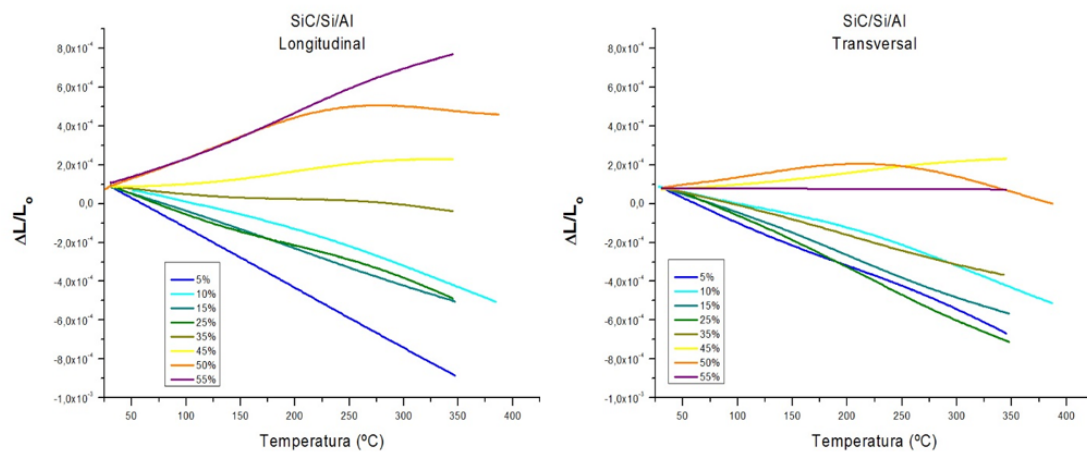


Figura 4.4.14: Dilatometria SiC/Si/Al

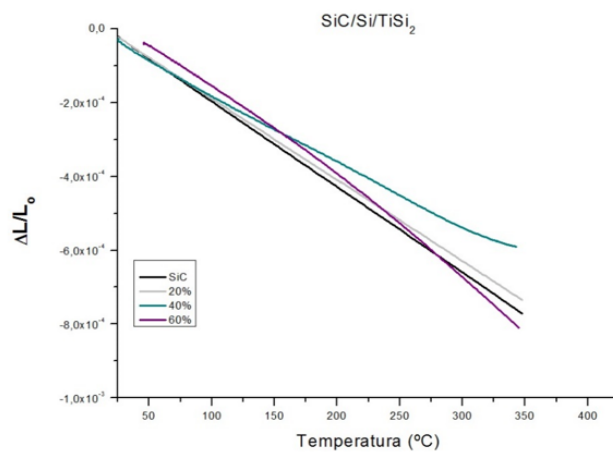


Figura 4.4.15: Dilatometria SiC/Si/TiSi₂

Capítulo 5

De las discusiones

En este último capítulo está dedicado a la discusión de los resultados más destacados de los capítulos anteriores. La razón de dedicarle un capítulo exclusivo a la discusión de los mismos, en lugar de haberlo hecho en una sección al final de cada uno, estriba en que muchos de ellos fundamentan el porqué de otros. En este se introducen nuevas técnicas de ensayo, cuyos fundamentos, equipos y procedimiento experimental están detallados en el *Apéndice G* correspondiente.

5.1. Sobre el crecimiento de la capa de SiC .

Como se expuso en el capítulo primero, ya sea en vacío o en atmósferas inertes, todos los autores que han estudiado la formación y propiedades del carburo de silicio obtenido mediante infiltración reactiva, distinguen dos morfologías para el SiC , una nanocrystalina con evidentes faltas de apilamiento, formando una capa continua sobre cualquier porción de carbón remanente, y otra discontinua

de granos micrométricos facetados sobre la anterior. En ocasiones, los primeros también pueden encontrarse rodeados de agragados de los segundos cuando no queda carbón, y estos últimos también pueden encontrarse aislados en el silicio sólido[33]. Como se aprecian en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica a lo largo de esta memoria, estas dos morfologías se hallan y se encuentran dispuestas de igual manera, a pesar del aluminio o del titanio, en los CERMETS obtenidos durante este trabajo (*Ver figuras 3.5.5 3.5.6 3.5.7*)

Es notorio que para que los cristales crezcan a partir de una solución, es necesario que esta esté saturada, y el tipo de nucleación que dará lugar al cristal dependerá del grado de saturación. De manera que, por debajo de cierto umbral de saturación los iones disueltos necesitarán de un sustrato donde interaccionar, nucleación heterogénea, mientras que por encima de éste, tienen además la posibilidad de hacerlo en cualquier punto de la solución sin necesidad de un sustrato, nucleación homogénea. Hay que aclarar sin embargo, que la morfología de los cristales no depende del tipo de nucleación, sino de la evolución de la rugosidad superficial. Así, en el caso de un alto grado de saturación, mucho mayor del necesario para la nucleación homogénea, el crecimiento de los cristales se dice que es de tipo adhesivo o rugoso, dando lugar a morfologías redondeadas de caras difícilmente reconocibles. Pero para un nivel de saturación inferior, los cristales presentan una morfología poliédrica de caras planas, donde es posible intuir a partir de la estructura de dichas caras el tipo de nucleación[75].

5.1.1. Origen de la capa nanométrica

Según lo dicho en el párrafo anterior, la morfología de la capa nanométrica podría corresponder a un crecimiento de tipo adhesivo o rugoso: dada la baja solubilidad del carbón en el silicio líquido. La supersaturación de la capa de Si

en contacto con el sustrato carbonoso dará origen a estos cristales de SiC instantáneamente, que en los albores del proceso de infiltración, será la capa que permita el mojado y la penetración por capilaridad de la mezcla infiltrante.

Por otra parte, según Favre y colaboradores[31], tras media hora de reacción el espesor de la capa nanométrica deja de crecer, alcanzando un espesor de $10\mu m$, otros tantos autores que han realizado infiltraciones reactivas en distintas preformas han encontrado similares valores [28][32][33]. Luego, o bien las tensiones generadas por el desajuste de volúmenes entre el SiC y el carbón, abren grietas en la capa submicrométrica, permitiendo el acceso del silicio líquido al carbón, continuando con un crecimiento de tipo adhesivo o rugoso. O bien, dada la tendencia de estos granos a formar rosetas[32], el crecimiento de dicha capa se deba a la difusión del silicio a su través. Cualquiera de estos dos mecanismos justificaria la ubicación de esta capa, entre la capa micrométrica de granos de SiC bien facetados y el carbón remanente, aunque dados los dos, el proceso de difusión controlaria su crecimiento por ser el más lento. Según lo expuesto, la aparición de agregados nanométricos rodeados de agregados micrométricos si rastro de carbón, se deberá a que este ha terminado de consumirse en el mismo instante que se ha solidificado la mezcla infiltrante.

5.1.2. Origen de la capa micrometrica

Segun Li and Hausner [19, 20] su crecimiento es independiente al tiempo de reacción que ha dado lugar a la capa continua nanométrica pegada al sustrato carbonoso, dado que su espesor no aumenta a pesar de lo mucho que se intente alargar dicho período. Luego su crecimiento se deberá a la nucleación heterogénea sobre los granos de SiC ya formados, bien gracias a la saturación del carbón disuelto en el Si durante el enfriamiento, o bien mediante el crecimiento de los

granos nanométricos por solución-precipitación o maduración de Ostwald[36]; la configuración de agregados nanométricos es desfavorable energeticamente hablando frente a la de un solo cristal de mayor tamaño, las tensiones superficiales en este son mucho menores.

Nótese que el tamaño de los cristales micrométricos rara vez supera las $20\mu m$, siempre se encuentran formado agregados replicando la estructura de la preforma carbonosa, independientemente de si queda carbón o no, o aislados en el Si. Por su morfología se diría que el tipo de nucleación ha sido heterogénea: en la *imagen C* de la *figura 3.5.5* se observan escalones o rincones en los granos de SiC que bien podrían corresponderse con un crecimiento tipo V.K.S (Vomer, Kosel y Stransky)[75], donde las fuentes y sumideros han sido los granos nanométricos de SiC, al que contribuiría la saturación de la mezcla durante el enfriamiento. Como energéticamente hablando la nucleación heterogénea es más favorable que la homogénea: los granos aislados podrían haber crecido de forma similar (*Ver figura 3.5.6*), debiéndose su localización al poco espesor de las paredes de carbón de la preforma en esa zona, o bien a que el flujo de silicio ha desplazado granos de SiC tras ser expulsados de las proximidades de la capa nanométrica por el desajuste de volúmenes entre el carbón y el SiC.

Los mecanismos de crecimiento descritos explicarían igualmente, al comparar las imágenes de las figuras 3.4.13 y 3.4.14, tomadas en modo BSE para la cuantificar la fracción de volumen que ocupan cada una de las fases¹, una leve pero apreciable pérdida en la replicación de la estructura del MDF pirolizado en el sistema con aluminio con respecto a la de titanio, y en las muestras del sistema SiC/Si/Al conforme aumenta la proporción de aluminio. A falta de un estudio más riguroso, cabe esperar una menor replicación de la estructura de la preforma carbonosa, dado el incremento en la solubilidad del carbón en el líquido infil-

¹Capítulo 3

trante que supone la presencia de aluminio en el mismo (Ver figura 1.3.6).

5.2. Sobre el tiempo de infiltración y replicación de la estructura.

Como se muestra en el apéndice B, en el caso de que en el interior de un tubo se establezca un flujo estacionario bajo una diferencia de presiones Δp , para una distancia l , el caudal viene dado por la ley de *Poiseuille*:

$$Q = \frac{\pi r^4}{8\eta} \cdot \frac{|\Delta p|}{l}$$

La fuerza externa neta sobre el volumen del fluido será:

$$F_{ext} = \Delta p \cdot \pi r^2$$

Si el fluido se mueve de forma estacionaria

$$F_{ext} - F_{vis} = 0 \quad \Rightarrow \quad F_{vis} = F_{ext} = \Delta p \cdot \pi r^2$$

donde F_{vis} es la fuerza viscosa que se opone al movimiento. Sustituyendo la diferencia de presiones despejada para la ecuación de Poiseuille y aplicando la definición de caudal, se tiene una expresión para la fuerza viscosa

$$F_{vis} = 8\pi\eta l \frac{dl}{dt}$$

Así la ecuación de movimiento del líquido en el interior de un capilar vertical

vendra dada por:

$$\sum F = F_{cap} - F_{grav} - F_{viscosa} = \frac{dP}{dt} \quad (5.2.1)$$

Suponiendo incompresible el líquido, la cantidad de movimiento del fluido dentro del capilar es:

$$P = m(z) \cdot v = \rho \pi r^2 h \frac{dh}{dt}$$

admitiendo que el fluido dentro del capilar ha subido con una velocidad de menisco dh/dt . Sustituyendo las expresiones para cada una de las fuerzas en la ecuación de movimiento del líquido 5.2.1:

$$2\pi r \gamma \cos \theta_c - \rho \pi r^2 g \cdot h - 8\pi \eta h \frac{dh}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\rho \pi r^2 h \frac{dh}{dt} \right)$$

donde F_{cap} viene dada por la ecuación de Young-Laplace para un capilar 1.3.5.

Considerando que el precursor esta formada por una sucesión de capilares de distintos radios r_i que se rellenan todos a la vez; la comunicación horizontal permiten que se igualen las alturas de forma instantánea. Luego la ecuación para el sistema completo sumando la contribución de todos los capilares resulta:

$$\sum_{i=1}^n \left(2\pi r_i \gamma \cos \theta_c - \rho \pi r_i^2 g \cdot h - 8\pi \eta h \frac{dh}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left[m(h) \frac{dh}{dt} \right]$$

donde $m(z)$ es la masa total de líquido que asciende, de manera que, si todos los capilares se llenan a la vez, vendrá dada por:

$$m(h) = \rho \cdot h \cdot A_{total} = \rho \cdot h \left(\sum_{i=1}^n \pi r_i^2 \right)$$

donde todas las sumas se extienden a todos los capilares que se rellenan. Sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\sum_{i=1}^n \left(2\pi r_i \gamma \cos \theta_c - \rho \pi r_i^2 g \cdot h - 8\pi \eta h \frac{dh}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left[\rho \left(\sum_{i=1}^n \pi r_i^2 \right) h \frac{dh}{dt} \right]$$

Que puede escribirse como:

$$2\gamma \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \cos \theta_c - \rho g \left(\sum_{i=1}^n r_i^2 \right) h - 8\eta \left(\sum_{i=1}^n 1 \right) h \frac{dh}{dt} = \rho \left(\sum_{i=1}^n r_i^2 \right) \frac{d}{dt} \left(h \frac{dh}{dt} \right)$$

Teniendo en cuenta que

$$\sum_{i=1}^n 1 = N$$

es simplemente el número total de capilares, dividiendo todo por N:

$$2\gamma \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n r_i \right) \cos \theta_c - \rho g \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n r_i^2 \right) h - 8\eta h \frac{dh}{dt} = \rho \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n r_i^2 \right) \frac{d}{dt} \left(h \frac{dh}{dt} \right)$$

Identificando el radio medio de poros, y el tamaño medio del radio al cuadrado del poro como

$$\bar{r} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n r_i, \quad \bar{r}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n r_i^2$$

respectivamente, sustituyendo en la ecuación anterior proporciona:

$$2\gamma \bar{r} \cos \theta_c - \rho g \bar{r}^2 h - 8\eta h \frac{dh}{dt} = \rho \bar{r}^2 \frac{d}{dt} \left(h \frac{dh}{dt} \right) \quad (5.2.2)$$

ecuación que gobierna el llenado de la pieza macroscópica en este modelo, donde la estructura de poros de la pieza sólo aparece a través de las magnitudes \bar{r} y

\bar{r}^2 . Teniendo en cuenta la definición de varianza de la distribución de tamaños de poros, σ_p^2 que caracteriza la anchura de la distribución de poros definida como:

$$\sigma_p^2 = \overline{(r - \bar{r})^2} = \overline{r^2} - \bar{r}^2$$

Luego la estructura de poros queda igualmente definida por \bar{r} y \bar{r}^2 , que por \bar{r} y σ_p^2

Así, la ecuación del llenado del capilar 5.2.2 consta de cuatro términos, empezando por la izquierda de la igualdad, está el término de capilaridad, el gravitacional y el viscoso, quedando a la derecha de la misma el término de inercia. Pues bien, en la llamada aproximación de Stokes, este último término se considera despreciable frente a los restantes, i.e., esto ocurre cuando los efectos viscosos son predominantes, reduciéndose la ecuación la propuesta por Washbourn 1.3.11:

$$2\gamma\bar{r} \cos \theta_c - \rho g \bar{r}^2 h - 8\eta h \frac{dh}{dt} = 0$$

Así, despreciando el término gravitatorio y considerando que el crecimiento del SiC está controlado por la difusión del silicio a través del SiC 1.3.16, se obtiene una expresión para poder estimar la altura que alcanzaría el líquido infiltrante en función del tiempo:

$$h = \sqrt{\frac{\gamma \cdot \cos \theta_c}{2 \cdot \eta_{\frac{1}{2}}}} \left(r_o \cdot t - \frac{2}{3} t \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot D(T)}{\rho_{SiC}}} C_{Si,L} \cdot t \right)$$

donde las características del líquido infiltrante a la temperatura de trabajo o *plateau*, tensión superficial γ y viscosidad $\eta_{\frac{1}{2}}$ vienen dadas respectivamente por las ecuaciones 1.3.18 y 1.3.19.

Tomando como ángulo de contacto² $\theta_c = 40^\circ$, en las gráficas de la figura 5.2.1 y 5.2.2 se muestra la altura que alcanzaría la mezcla infiltrante, frente al tiempo y el radio promedio de los capilares para distintas mezclas de Si/Al y Si/Ti . Nótese que para los radios promedios se ha tomado el rango ofrecido por el estudio de porosimetría por intrusión de mercurio mostrado en el primer capítulo (Ver figura 1.2.9), y los resultados obtenidos para cada proporción en cada sistema se han calculado en función de la temperatura de infiltración para cada mezcla.

Si bien en el sistema con aluminio la altura estimada cuando han pasado algo más de 15min, supera en todos los casos, desde 0 % a 55 % de aluminio en peso en el volumen que ocupan los poros, el metro y medio de altura, en el sistema con titanio, ésta se reduce conforme aumenta la proporción de Ti en la mezcla. Según las gráficas de la figura 5.2.3, esto se debe a la caída en la tensión superficial, cuando en la mezcla infiltrante aumenta la proporción de Ti ; si en el sistema con aluminio los efectos de la tensión superficial y la viscosidad se contrarrestan, en el sistema con titanio ambos efectos se suman en contra de la fuerza capilar.

Por otra parte, el incremento de la superficie que cubre el plano formado por el eje temporal y el radio promedio conforme aumenta la proporción tanto de aluminio como de titanio en la mezcla infiltrante, es común en ambos sistemas. Esto es, la reducción en la proporción de silicio en la mezcla retrasa el colapso de los capilares más estrechos. Siendo este efecto mayor en el sistema con aluminio, dada la competición entre los efectos de la tensión superficial y la viscosidad que se argumentó en el párrafo anterior.

Como la altura de las muestras obtenidas en este trabajo no excede de unos pocos centímetros, el tiempo de residencia en el *plateau* de una hora, es más que suficiente para que el líquido infiltrante llene por completo la red de capilares,

²Ver sección 1.3.1.

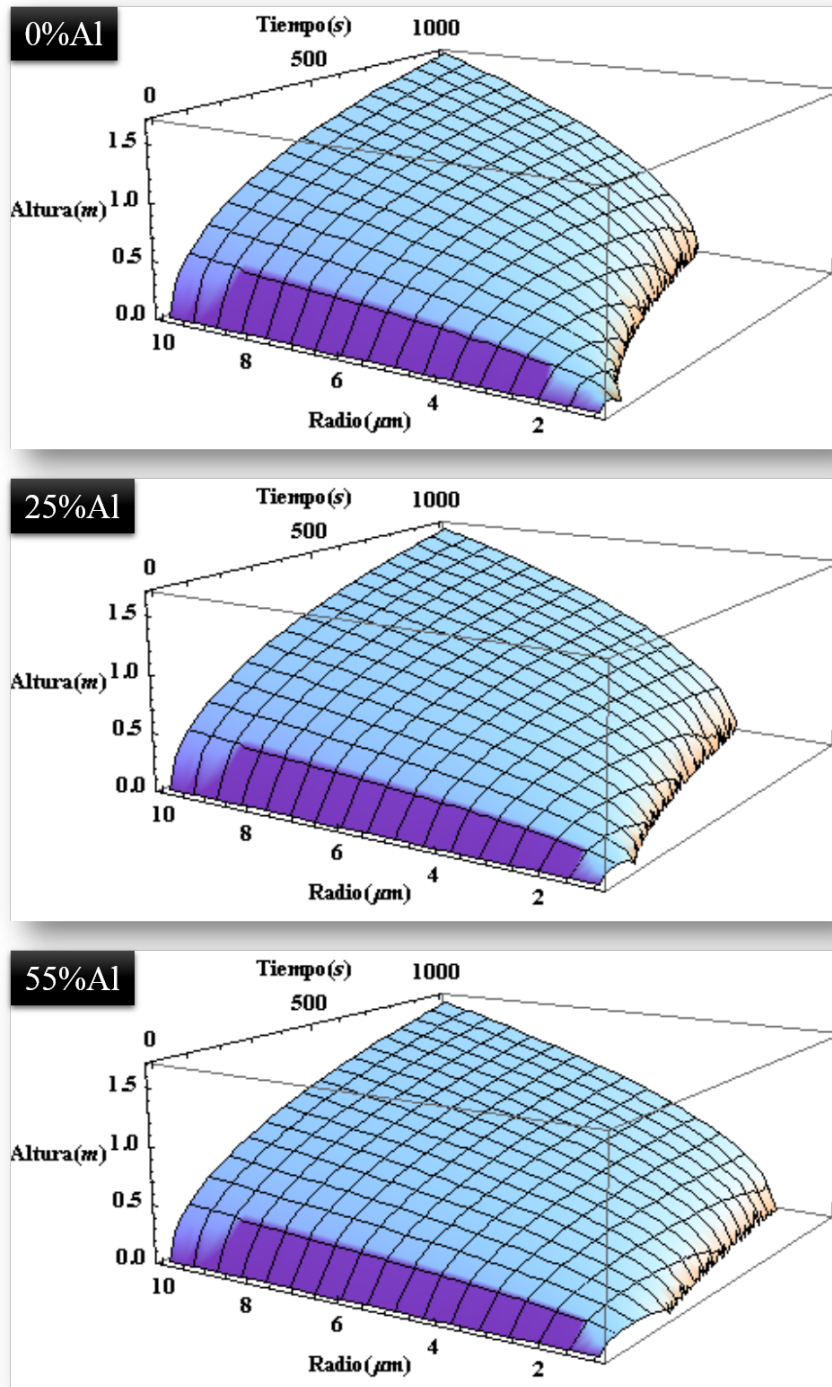


Figura 5.2.1: Modelo *Washbourn* sistema *SiC/Si/Al*

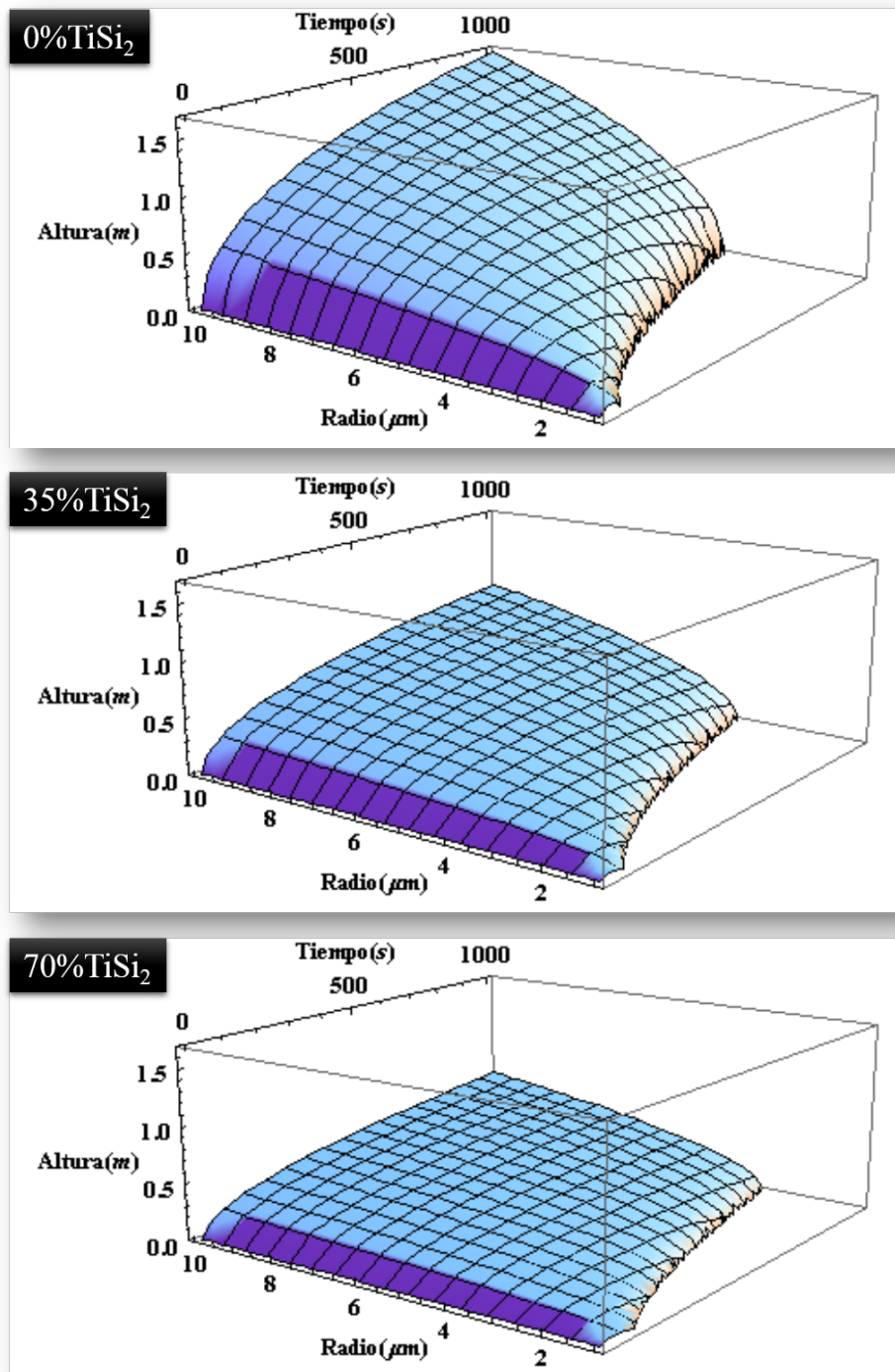
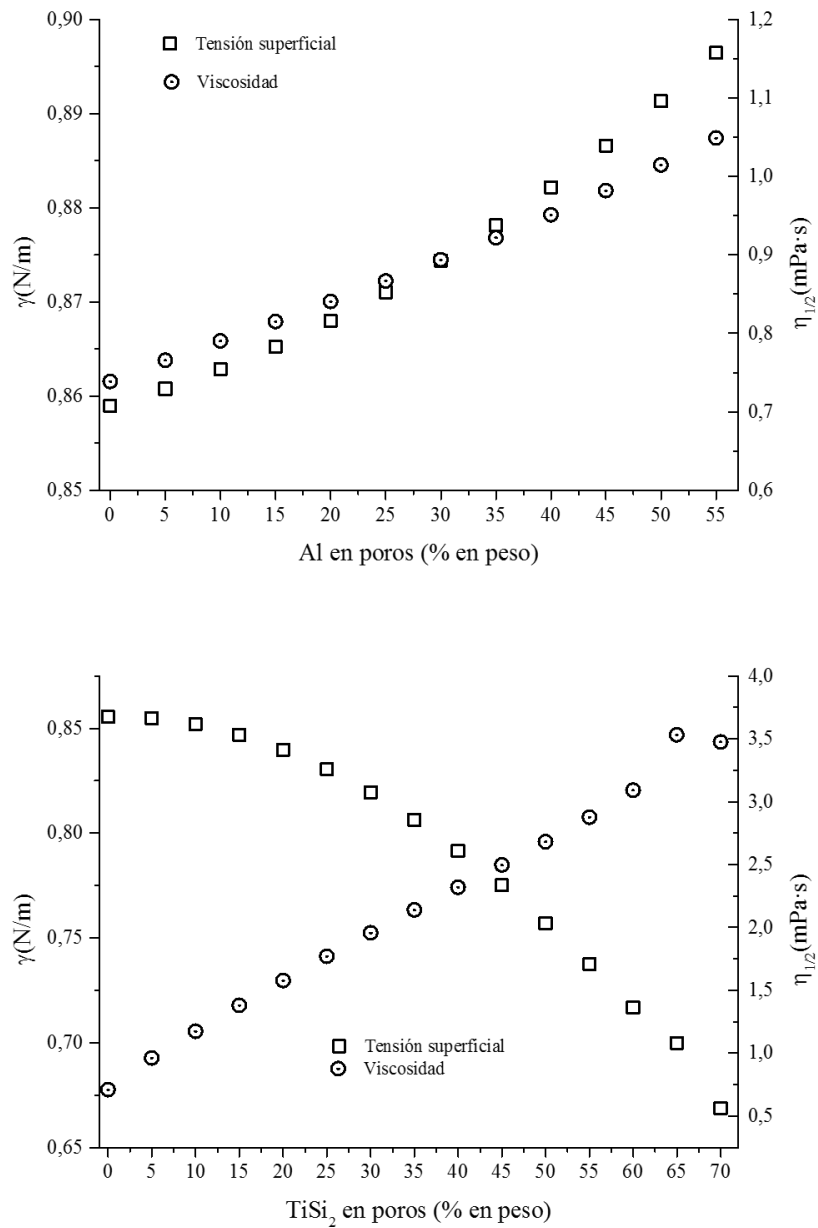


Figura 5.2.2: Modelo *Washbourn* sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$



En las gráficas se muestran la tensión superficial y la viscosidad para las mezclas infiltrantes Si/Al y Si/Ti para que en los poros resten las proporciones en peso de Al y $TiSi_2$ mostradas en los ejes de abscisas, a las temperaturas de plateau para cada una.

Figura 5.2.3: Tensión superficial y viscosidad

e intersticios entre los mismos que presentan las muestras de MDF pirolizado. Puede que en las muestras con titanio, aumentar el tiempo de residencia en el plateau, ayude, no a la transformación del carbón en carburo, si no a rellenar la porosidad que deje tras de si. Puesto que, como aseguran los resultados de cuantificación para este sistema (Ver figura 3.5.4), si bien la transformación del carbón en carburo es casi completa, las cantidades tanto de silicio como de disiliciuro de titanio está por debajo de los valores esperados. Luego es posible que el detrimento en la tensión superficial del líquido conforme el silico se consume en la reacción con el carbón dificulte el acceso por capilaridad del líquido a la porosidad remanente tras la formación del SiC

En las imagenes de las figuras 5.2.4, 5.2.5 y 5.2.6 obtenidas mediante TAC³, donde se muestran secciones, alzado, planta y perfil, de muestras infiltradas únicamente con silicio, silicio y aluminio, y silicio y titanio respectivamente, se observa lo homogénea que resulta la distribución de las fases para la escala y magnificación a las que estan tomadas las fotografías, siendo muy difícil distinguir a que vista o cara, longitudinal o transversal, corresponde cada sección para la muestra con aluminio y la muestras con disiliciuro de titanio, pero identificándose claramente para la muestra infiltrada únicamente con silicio. En el sistema con aluminio esto puede que se deba a cierta perdida en la replicación de la estructura con respecto a la infiltrada unicamente con silicio, dado el incremento de la solubilidad del carbon con el aluminio. Pero en el sistema con titanio, que tampoco se distingue apenas la estructura fibrilar del precursor, no es posible achacarlo a priori, a un aumento de la solubilidad del carbono en la mezcla, ya que al menos, según se expuso en el primer capítulo, para concentraciones baja tiene prácticamente la misma solubilidad que en el silicio puro[26], sin embargo no es posible asegurar lo mismo cuando se aumenta esta; no se han encontrado

³Ver *Apendice G8*

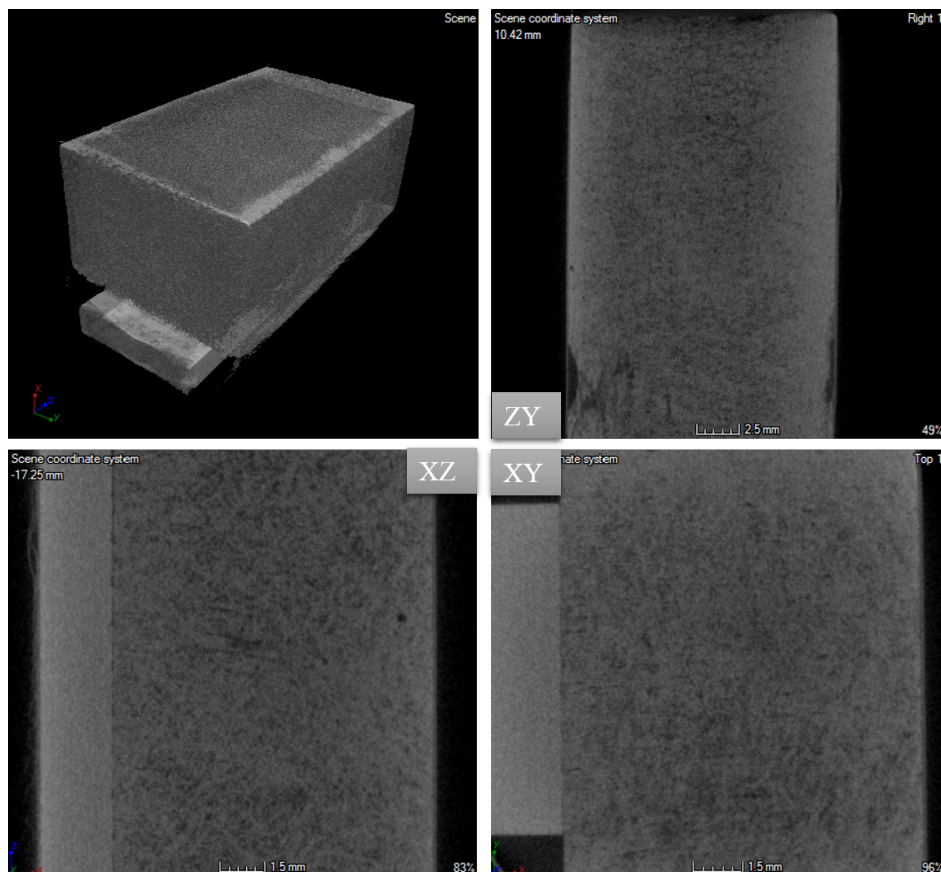
datos. Pero sí se puede argüir, tanto el efecto combinado del detrimento en la tensión superficial del líquido y el aumento de su viscosidad conforme disminuye la concentración de silicio en el, sea la razón de que la estructura del sistema con titanio sea algo menos homogénea que la del sistema con aluminio como muestran las imágenes del TAC.

5.3. Respecto de la temperatura de infiltración.

En todas las muestras infiltradas con éxito se ha tomado como temperatura de *plateau*, aquella que supera en 50°C la temperatura de líquidus, tomando como tal, la más alta entre la que corresponde a la mezcla infiltrante o la que corresponde a la mezcla esperada para formar los compuestos en las proporciones deseadas en el interior de los poros. Mediante análisis térmico diferencial se pretende justificar estas temperaturas que tan buen resultado han dado, comparando la reacción entre el silicio y el carbón cuando el líquido infiltrante está compuesto únicamente por silicio, y cuando se le van añadiendo ciertas cantidades de aluminio o titanio para tener en los poros las proporciones Si/Al o $Si/TiSi_2$ deseadas.

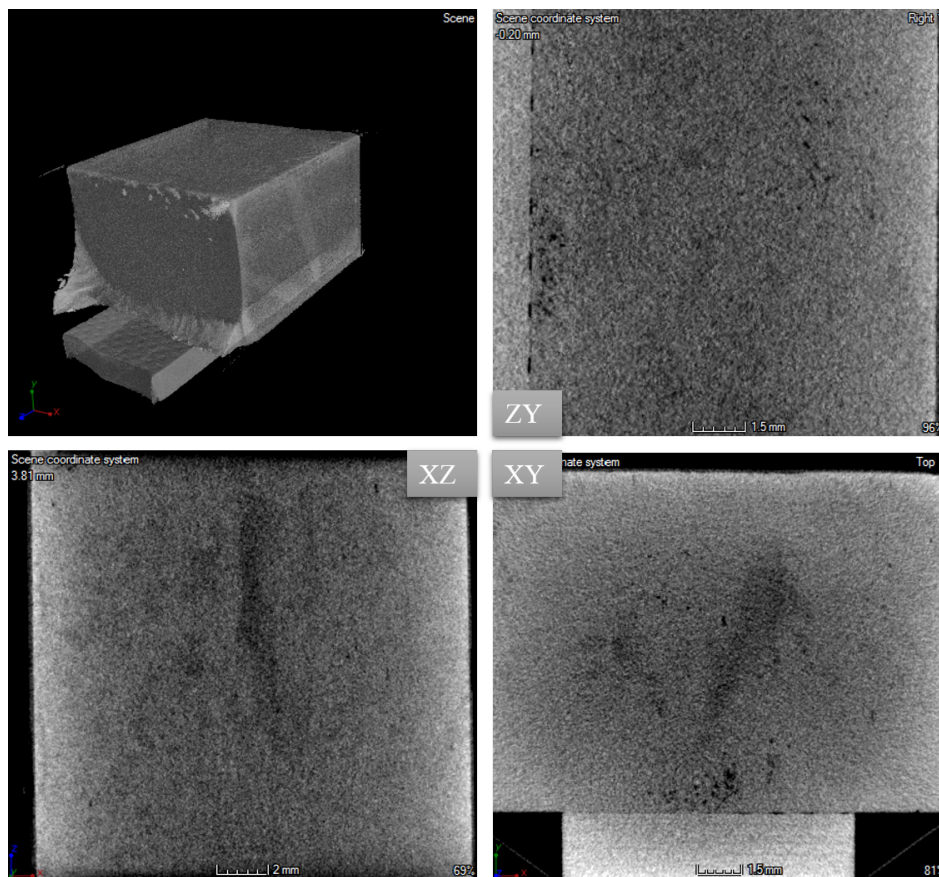
En las gráficas de las figuras 5.3.1 y 5.3.2 se comparan los resultados obtenidos en un calorímetro diferencial de barrido⁴ entre la reacción del carbón MDF y silicio puro, con la reacción entre dicho carbón y distintas mezclas de silicio-aluminio, y distintas mezclas de silicio-titanio respectivamente. En ambas figuras se muestra en la gráfica superior la temperatura frente al flujo de calor respecto al tiempo para cada muestra en todo el rango de temperaturas, y en la gráfica inferior tanto el incremento de temperatura como su derivada segunda

⁴Ver *Apendice G9*



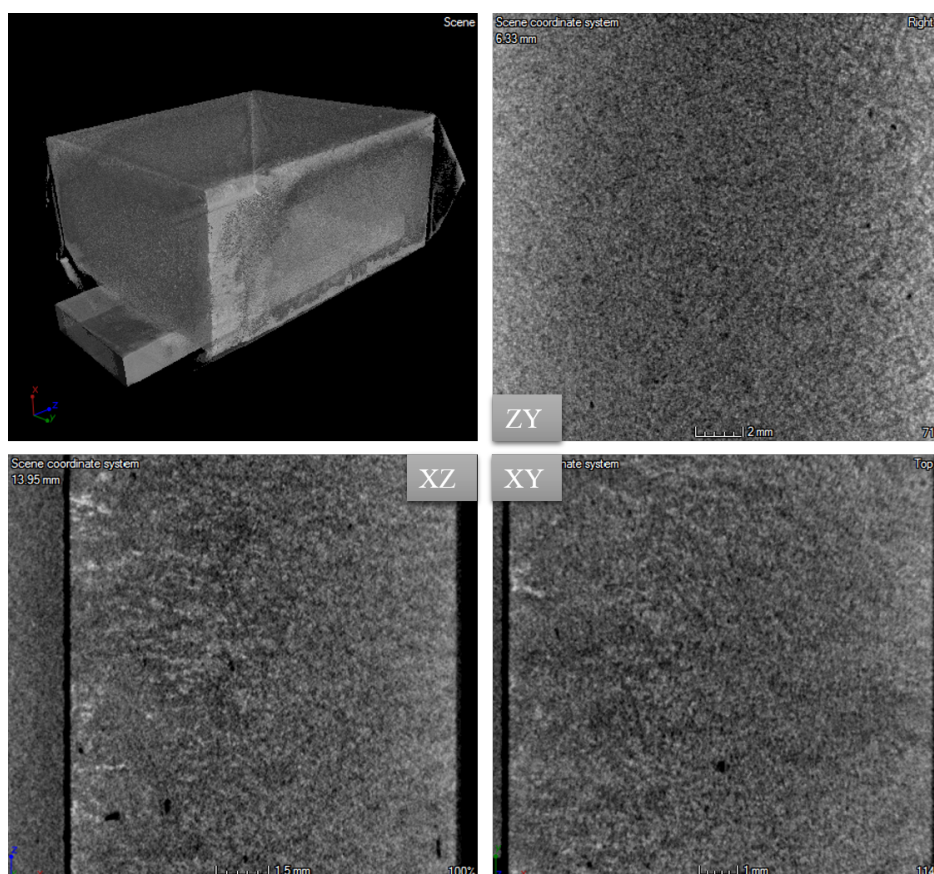
En estas imágenes se distingue perfectamente la vista longitudinal en el plano XZ. Notese el la escasa presencia de carbon residual

Figura 5.2.4: TAC SiC/Si



Imágenes obtenidas para una muestra con un 45 % de aluminio nominal. Para esta muestra no resulta tan fácil distinguir las vistas transversal y longitudinal, aunque por comparación la sección correspondiente al plano ZY parece corresponder a la vista longitudinal. Como en el caso anterior se observa una escasa presencia de carbón remanente, aunque aparece una zona en las vistas transversal más oscura, menos densa, que puede corresponder a un volumen donde la porosidad tras la conversión del carbon en carburo no parece haberse rellenado por completo con la mezcla infiltrante.

Figura 5.2.5: TAC SiC/Si/Al



Muestras con un 67 % de TiSi_2 nominal. Al igual que en la muestra con aluminio, la vista longitudinal se reconoce por comparación, corresponde a la sección del plano ZY. En esta muestras las zonas menos densas están más repartidas por la muestra, distinguiéndose pequeñas áreas negras que corresponden con restos de carbón sin reaccionar.

Figura 5.2.6: TAC SiC/Si/TiSi_2

respecto de la temperatura, esta última dibujada para poder identificar con claridad máximos y mínimos, en el rango de temperaturas entre la temperatura de fusión de cada mezcla y el fin de la rampa. Las proporciones tanto de silicio como de Si/Al y Si/Ti han sido calculadas en función de la masa de carbón, como se haría para obtener los compuestos en estos sistemas, SiC/Si , $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ con las proporciones remanentes en los poros deseadas, a pesar de que para este ensayo es necesario que el carbón MDF sea reducido a polvo y mezclado con los demás elementos. La mezcla es depositada en una naveta de alumina⁵. La rampa de temperatura seguida en todos los ensayos ha sido de $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta superar la temperatura de fusión del silicio, y la muestra de referencia, una naveta de alumina vacía, luego este experimento solo tiene validez desde el punto de vista cualitativo[80].

La curva correspondiente al sistema C/Si , se ajusta a lo esperado: un mínimo a la temperatura del eutéctico para dicho sistema $1404^{\circ}C$ [79], buen indicador de la correcta calibración del equipo, seguido de un salto a un máximo a $1409^{\circ}C$ dado del calor desprendido en la cristalización del SiC [34, 35]: notese que el perfil de la curva sigue creciendo a partir de ese máximo luego no todo el carbón se ha consumido en un instante. o la barrera de nitruro de boro ha fallado y la alumina esta siendo reducida por el silicio líquido.

Dada la rampa de temperaturas, en las curvas para el sistema con aluminio el primer mínimo aparecerá a la temperatura del eutéctico, seguido del de fusión del aluminio, y si no ha dado tiempo a que se funda toda la mezcla cuando se alcance la temperatura de fusión del silicio, aparecerá el pico del silicio. Como el carbón reacciona instantaneamente en presencia de silicio líquido, se espera encontrar una sucesión de crestas y valles entre la temperatura del eutéctico y la

⁵Al igual que en el proceso de fabricación la naveta se ha recubierto con una suspensión de nitruro de boro para evitar la reacción del silicio con la alúmina.

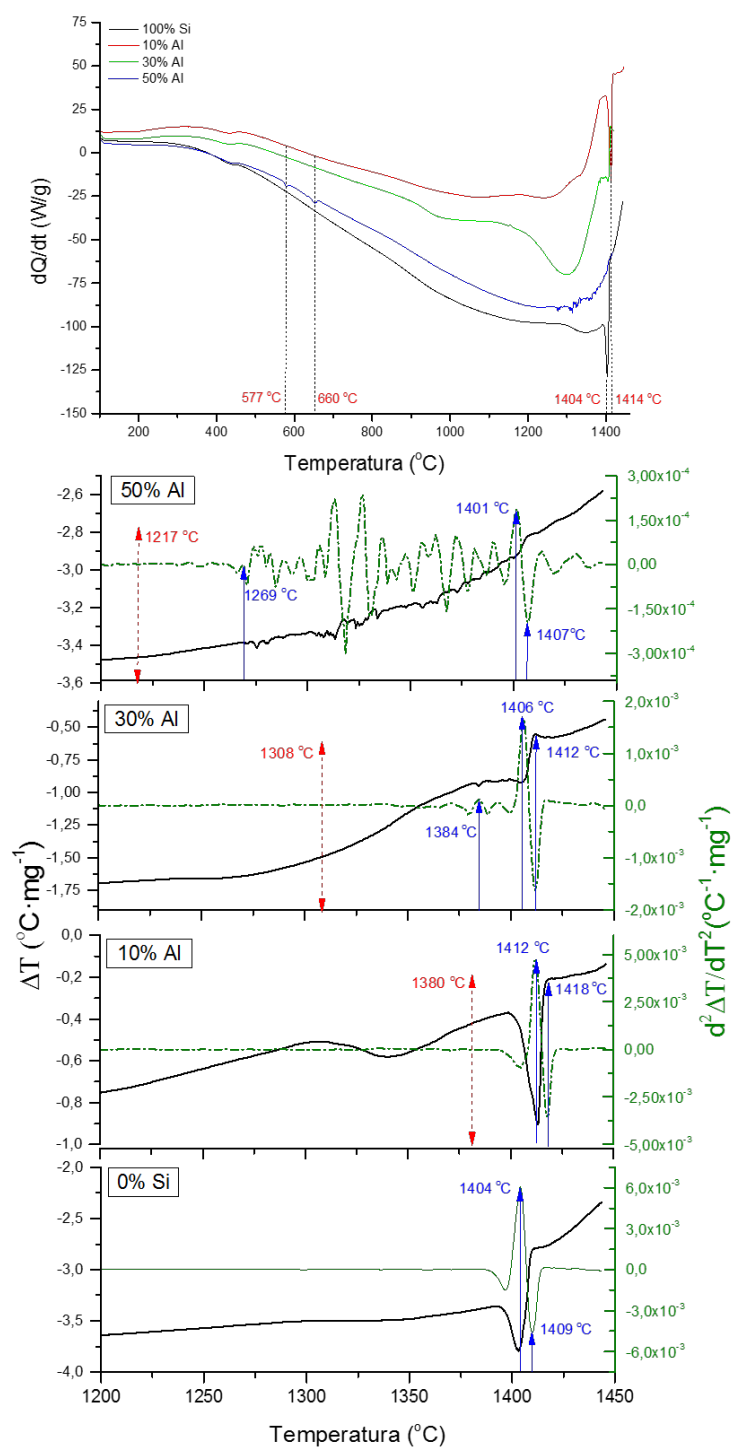
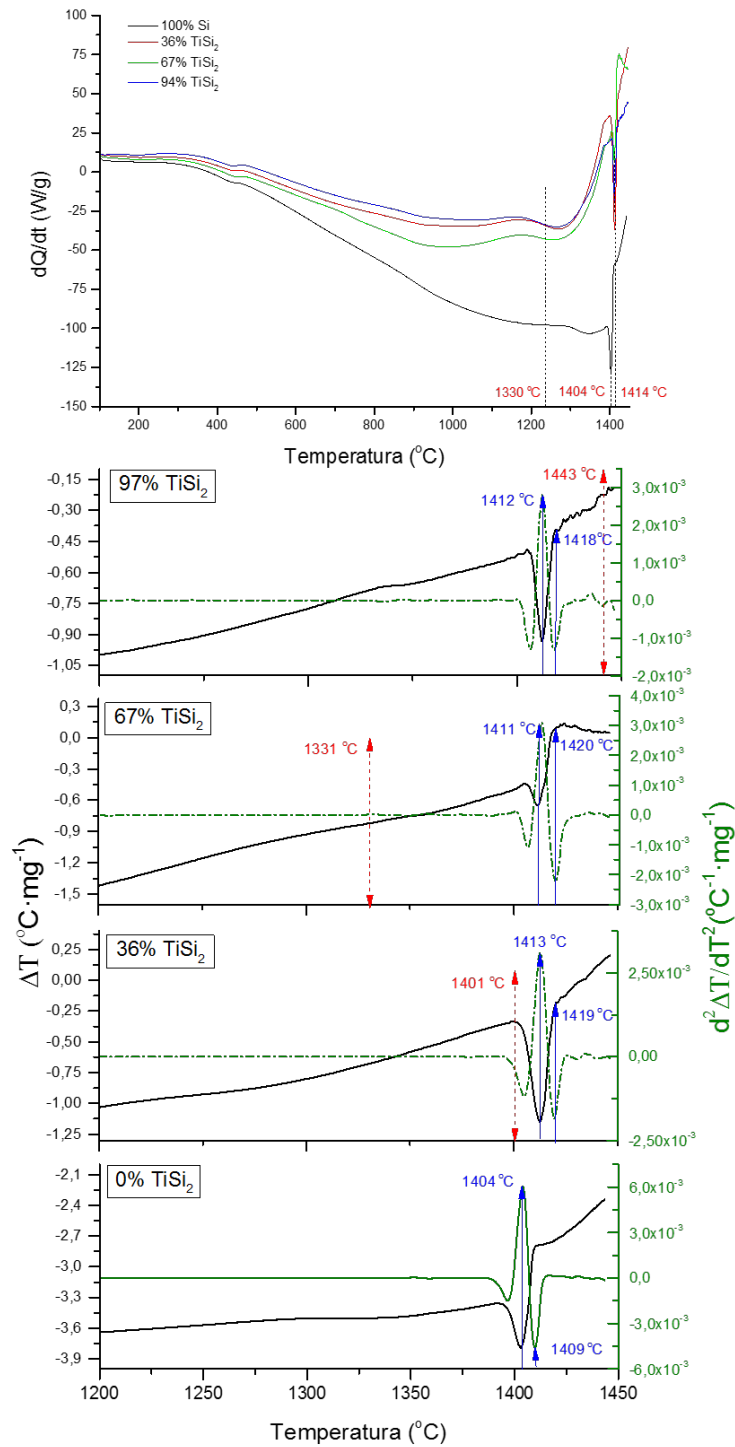


Figura 5.3.1: Calorimetrías diferencial de barrido para el sistema SiC/Si/Al

Figura 5.3.2: Calorimetrías diferencial de barrido para el sistema SiC/Si/TiSi₂

temperatura de fusión del silicio o la temperatura fin de rampa, 1450°C, correspondientes a sucesivos ciclos de fusión-cristalización hasta que se consuma todo el carbón, perfil de dientes de sierra. Hay que tener presente que según el diagrama de fases de la figura 1.3.1, el detrimento en la cantidad de silicio en la mezcla conforme se vaya formando el *SiC* también contribuirá a la formación de dicho perfil, facilitando la disolución de más silicio.

Según muestran las distintas curvas para el sistema con aluminio en la figura 5.3.1, solamente en la correspondiente al ensayo de la muestra con mayor proporción de aluminio, son identificables claramente ambos mínimos y el perfil de dientes de sierra. En las curvas obtenidas de los ensayos para las muestras con menor proporción de aluminio no aparece el mínimo correspondiente al eutéctico, ni el mínimo correspondiente a la fusión del aluminio, dibujándose tímidamente el perfil de dientes de sierra únicamente en el ensayo de la muestra con un 30 % de aluminio, asemejándose los perfiles de ambas a las curvas del ensayo con silicio y carbón, observándose en ellas claramente el mínimo correspondiente a la fusión del silicio, y la abrupta subida correspondiente a la cristalización del *SiC*. La ausencia de ambos mínimos en las curvas de los ensayos con menor proporción de aluminio, es posible que se deba a la incapacidad del equipo para discriminarlos del fondo dada su configuración, pues la muestra de referencia es una naveta de alúmina vacía y las proporciones de aluminio en la mezcla infiltrante son muy pequeñas.

Por otra parte, que el perfil de sierra no se obtenga inmediatamente después de que aparezcan los mínimos correspondiente al eutéctico o bien al de fusión del aluminio, puede obedecer a la razón expuesta en el párrafo anterior: que sea tan pequeña la cantidad de líquido que pueda reaccionar con el carbón que no se pueda discriminar del fondo. Otro motivo sería la capa de óxido que supuestamente rodea a toda partícula de aluminio, incrementado notablemente su punto de fu-

sión, pero en tal caso no hubieran aparecido los mínimos a 577°C ni a 600°C. Nótese que tal perfil se observa claramente para temperaturas por encima de la temperatura de *liquidus* de la mezcla *Si/Al* correspondiente, cuando hay suficiente cantidad de líquido para que el carbón reaccione, algunos grados más por encima de los cincuenta tomados como temperatura de *plateau* en el proceso de fabricación. Descartando la posibilidad de que se formen otros compuestos aparte del *SiC* dada la región que ocuparían en el diagrama de fases ternario sus proporciones (Ver figura 5.3.3), según lo observado, todo parece apuntar a que la formación de *SiC* no se produce inmediatamente cuando hay silicio disuelto en el aluminio líquido, debe de haber superado en unas pocas decenas de grado la línea de *liquidus* en el punto correspondiente a las proporciones dadas por la mezcla, i.e. que todo el silicio este disuelto por completo. Recuerdese que a priori, la razón por la cual se incrementó la temperatura por encima de la temperatura de *liquidus* para cada mezcla, era reducir la viscosidad para que penetrara sin dificultad en la preforma, parece ser, que también es condición necesaria para que reaccione el carbón con el silicio.

En las curvas para el sistema con titanio, el primer mínimo debiera aparecer a la temperatura del eutéctico 1330°C, y empezar la formación de *SiC* superada esta, con un perfil de dientes de sierra como en el sistema anterior. No obstante las curvas obtenidas, independientemente de la cantidad de titanio, apenas si se diferencian de las obtenidas para el sistema *C/Si*, el perfil de dientes de sierra aparece tras el mínimo cercano al punto de fusión del silicio 1414°C, que se acentúa conforme aumenta la proporción de *TiSi₂*. Nótese que en las muestras con titanio, según el diagrama de fases para el sistema *Si/Ti* (Ver figura 1.3.1), la reducción de la proporción de silicio en la mezcla según se forma el carburo no resulta siempre un factor que favorezca el mantenimiento en estado líquido de la mezcla, pues la temperatura de *liquidus* de las proporciones de silicio-titanio que

restaría tras el consumo de todo el carbón, puede ser mayor que la de la mezcla inicial. Notese que la pendiente de la curva tras el mínimo en la representación de ΔT frente a T , pasa a ser negativa únicamente en la muestra con un 67 %, esto puede deberse a que la barrera de nitruro de boro ha fallado y la alumina esta siendo reducida por el silicio líquido.

Si bien en la muestra con titanio dadas las proporciones de la mezcla infiltrante, es posible encontrar compuestos aparte del SiC (Ver figura 5.3.4), según los difractogramas de rayos X solo aparece este, y su formación según las curvas de la figura 5.3.2 sólo es posible superada la temperatura de fusión del silicio. Aunque para la muestra con un 67 % de $TiSi_2$ haya bastado superar en 50 °C la temperatura de *liquidus* para infiltrar muestras con éxito.

5.4. Sobre las propiedades mecánicas.

En el capítulo cuarto se mostró, cómo en general, el aumento en la proporción del tercer elemento en la mezcla, aluminio o disiliciuro de titanio, mermaba tanto la dureza como la tensión máxima alcanzada en los ensayos de deformación en compresión a temperatura ambiente. Este resultado era de esperar, pues la introducción de una fase más dúctil en el sistema SiC/Si , debe a priori, reducir tanto su dureza como la tensión a la que fractura catastróficamente. Al compara los resultados de dureza obtenidos del bioSiC con los de los respectivos CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$, se observa que eso es así; los valores obtenidos de estos últimos son menores a los bioSiC MDF. Sin embargo, cuando se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de deformación en compresión para los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$, con los obtenidos para el sistema SiC/Si para el mismo precursor[77] (Ver figura 5.4.1), a pe-

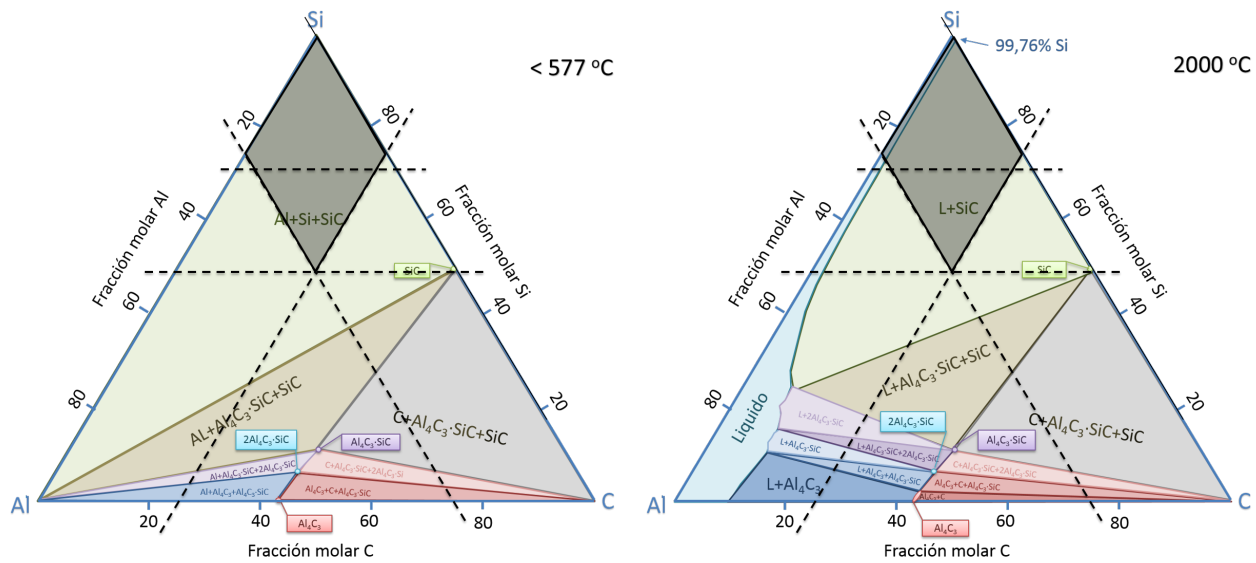


Figura 5.3.3: Región de reacción de las muestras infiltradas con éxito en el sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{Al}$

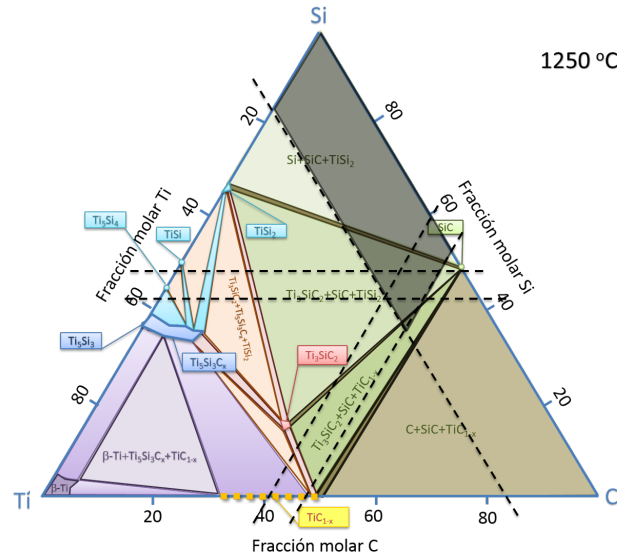
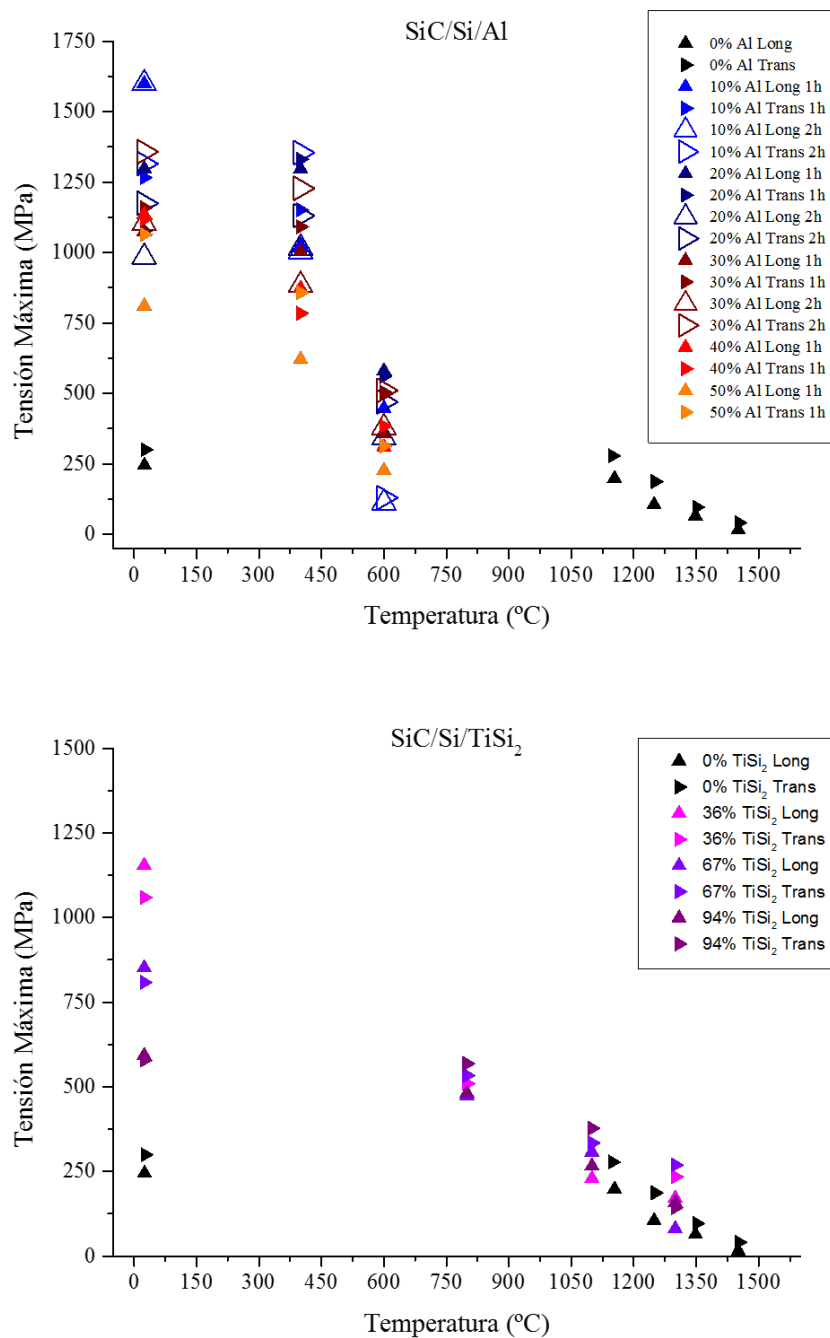


Figura 5.3.4: Región de reacción de las muestras infiltradas con éxito en el sistema $\text{SiC}/\text{Si}/\text{TiSi}_2$



En ambas gráficas se compara los resultados obtenidos para el bioSiC©a partir de MDF pirolizado con los obtenidos para los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi$ a partir del mismo precursor.

Figura 5.4.1: Tensión máxima frente a la temperatura

sar de haberse realizado estos a una velocidad de deformación constante mucho mayor $20\mu m \cdot min^{-1}$, lo cual implicaría tensiones máximas más elevadas[78], los resultados obtenidos en este trabajo a temperatura ambiente superan con creces estos valores. Incluso en los resultados de los ensayos realizados a más alta temperatura, las tensiones máximas superan a las obtenidas para el sistema que solo contiene silicio en los poros. Nótese además, que para bajas concentraciones en aluminio, los valores obtenidos superan a los recogidos en la literatura para los bioSiC procedente de precursores naturales de maderas duras como el eucalipo (Ver figura 5.4.2).

Como se apuntó en los antecedentes, la resistencia mecánica de los carburos de silicio biomórficos a alta temperatura, en este caso también, a temperaturas cercanas a la de fusión de una de sus fases, depende altamente de la conectividad de la matriz de SiC , razón por la cual a estas temperaturas las diferencias entre los resultados obtenidos en muestras con distintas proporciones del tercer elemento, tanto en las tensiones máximas como las del módulo de Young se reducen drásticamente. Según los resultados obtenidos por el Dr. Sepulveda en los ensayos de deformación por compresión en preformas carbonosas de Haya infiltradas con silicio, y mezclas de éste con Si/Al y Si/Ti , mostrados en la figura 1.3.10, salvo en el ensayo a $1000^{\circ}C$ de una muestra infiltrada con una mezcla al 5 % de titanio, para el resto de ensayos, los valores más altos para la tensión máxima corresponden para las muestras infiltradas únicamente con silicio, seguidas por las que se han infiltrado con mezclas Si/Ti . Luego si bien la microestructura del MDF es completamente distinta a la de las maderas naturales, no hay ninguna razón para pensar que la adición de aluminio o titanio a la mezcla aumente la tensión máxima. Y más sabiendo que la adición de dichos elementos, como se vio en la sección anterior, implica cierta pérdida en la replicación de la estructura del precursor, perdiendo conectividad la matriz de SiC . Así pues haría falta un

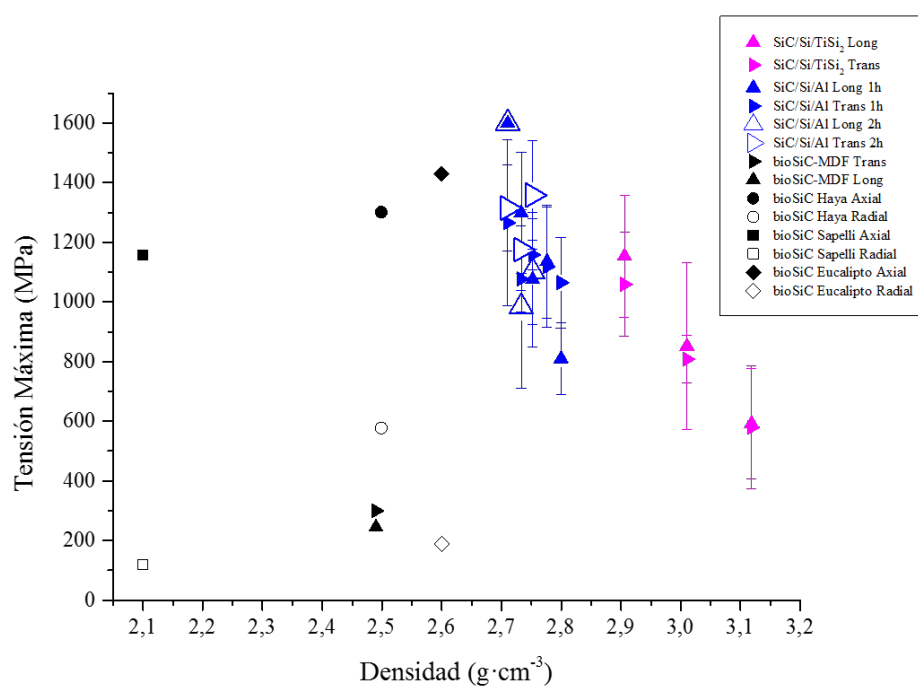


Figura 5.4.2: Tensión máxima frente a la densidad (Temperatura ambiente)

estudio más riguroso de las propiedades mecánicas del bioSiC a partir de MDF.

5.5. Sobre el coeficiente de dilatación negativo.

Como se ha mostrado en el capítulo anterior, solamente en muestras con alto contenido de aluminio y para cierto rango de temperaturas el coeficiente de dilatación positivo de esta fase impone su carácter, en el resto resulta negativo, independientemente de la temperatura a la que se ha realizado los ensayos e incluso si se prescinde de la fase metálica y el sistema se reduce a SiC/Si (Ver figuras 4.4.14 y 4.4.15). Realizando nuevos ensayos de dilatometría, bajo las mismas condiciones que los anteriores, tanto a muestras de bioSiC© obtenidas a partir precursores celulósicos naturales, madera de Haya, Pino o Sapelli, como a muestras obtenidas a partir de MDF a las que se le ha retirado el silicio mediante ataque químico, como también a muestras del mismo carbón MDF con el que se ha fabricado todas las muestras para la realización de este trabajo, se han obtenido, como se muestra en la gráfica de la figura 5.5.1 un coeficiente de dilatación térmico negativo para todas ellas. En la tabla del cuadro 5.1 se recogen los valores promedios de dicho coeficiente en el rango de 25°C a 900°C.

La primera consecuencia que se obtiene de esta última experiencia, es que esta es, sin lugar a dudas, una propiedad transferida de la preforma carbonosa pirolizada al SiC y que es común a todos los carburos de silicio obtenidos mediante infiltración reactiva a partir de preformas carbonosas pirolizadas; a pesar de los restos de carbón que restan en todas las muestras infiltradas, por su escasa presencia en las muestras respecto a la de SiC, no se puede dirimir que su presencia sea la causa del mismo. La segunda, que el signo y magnitud del coeficiente dependerá de los elementos o compuestos que junto al SiC conformen

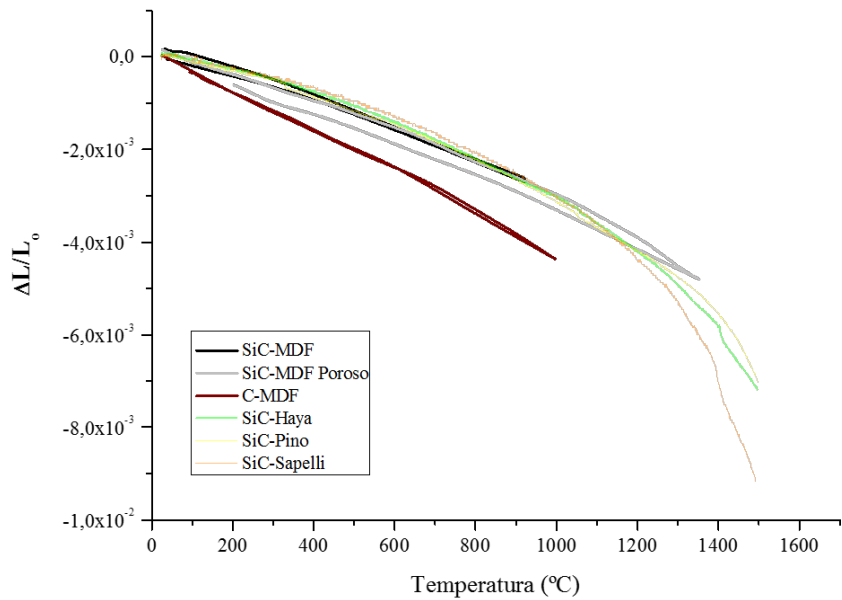


Figura 5.5.1: Ensayos dilatación con distintas muestras de bioSiC© y carbón MDF

Muestra	$\alpha \left(10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}\right)$
Carbón MDF	-4,3
bioSiC© MDF	-3,2
bioSiC©poroso MDF	-3,5
bioSiC© Haya	-3,3
bioSiC© Pino	-3,3
bioSiC© Sapelli	-3,1

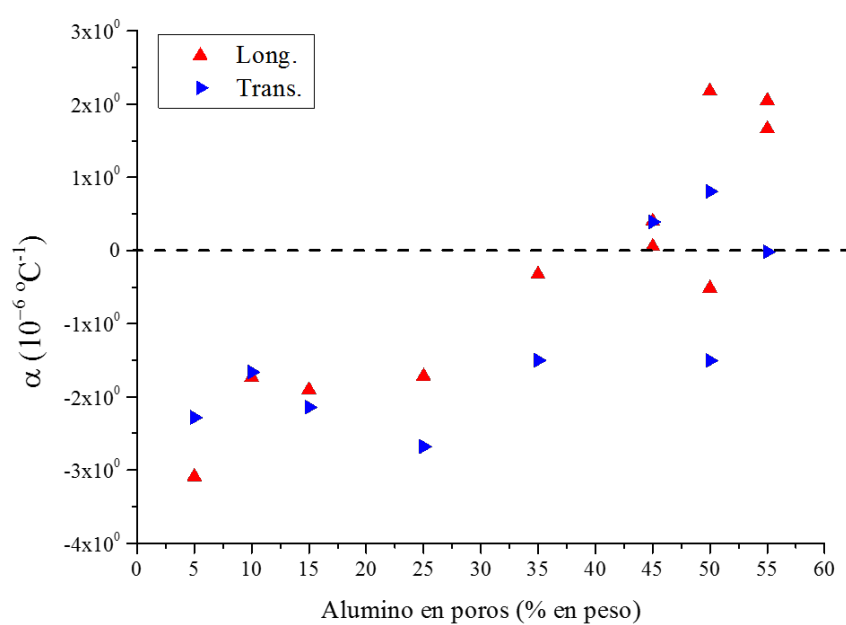
Cuadro 5.1: Coeficiente de dilatación para distintas muestras de bioSiC©y carbón MDF

la muestra, siendo factible, jugando con las proporciones de los mismos, obtener un coeficiente de dilatación a la carta para un rango de temperaturas dado: en la gráfica de la figura 5.5.2 se tienen los coeficientes de dilatación para las distintas proporciones de aluminio ensayadas, donde para cierta composición y rango de temperaturas es posible conseguir un coeficiente de dilatación nulo. Y la tercera, que la respuesta de estos sistemas a las tensiones generadas por un aumento de la temperatura es completamente elástica bajo el rango de temperaturas estudiado.

No apreciándose en las curvas que estos valores se deba a una densificación; no se aprecia histéresis en las mismas pues las curvas de subida y bajada son prácticamente idénticas: ¿Cuál es su origen? Según la literatura, [83] a [87], si este fenómeno no está asociado a cambio de fase alguno, reside en mecanismos estructurales supramoleculares generados por diferencias entre los modos normales de vibración en la red cristalina, recortando la distancia aparente entre átomos o unidades rígidas estructurales formadas por estos, sin que la distancia real de enlace entre los átomos disminuya⁶. Hay elementos químicos como el silicio o el galio, y compuestos como el $GaAs$ y el $CaCl$ que presentan coeficientes de dilatación negativos por debajo de la temperatura de Debye correspondiente, donde los modos normales de vibración transversales a la dirección de enlace merman la distancia aparente entre átomos dentro de la red cristalina. En otros compuestos, en un rango de temperaturas mucho más amplio, como el ZrW_2O_8 de -225°C hasta los 750°C , o algunas ceolitas de -225°C a los 225°C u otros compuestos de fórmula AM_2O_7 ⁷, estos mismos modos de vibración generan movimientos aparentes, como el de libración, en los oxígenos

⁶Hay que distinguir entre la distancia aparente de enlace y la real. La primera es la distancia entre las posiciones promedios de dos átomos y la segunda la distancia promedio entre dos átomos. La distancia aparente siempre será menor a la real: $|\langle a - b \rangle| < \langle |a - b| \rangle$. Luego un coeficiente de expansión negativo no implica un acortamiento de la distancia real de enlace, de hecho esta siempre aumenta con la temperatura, dada la anarmonicidad del potencial de enlace.

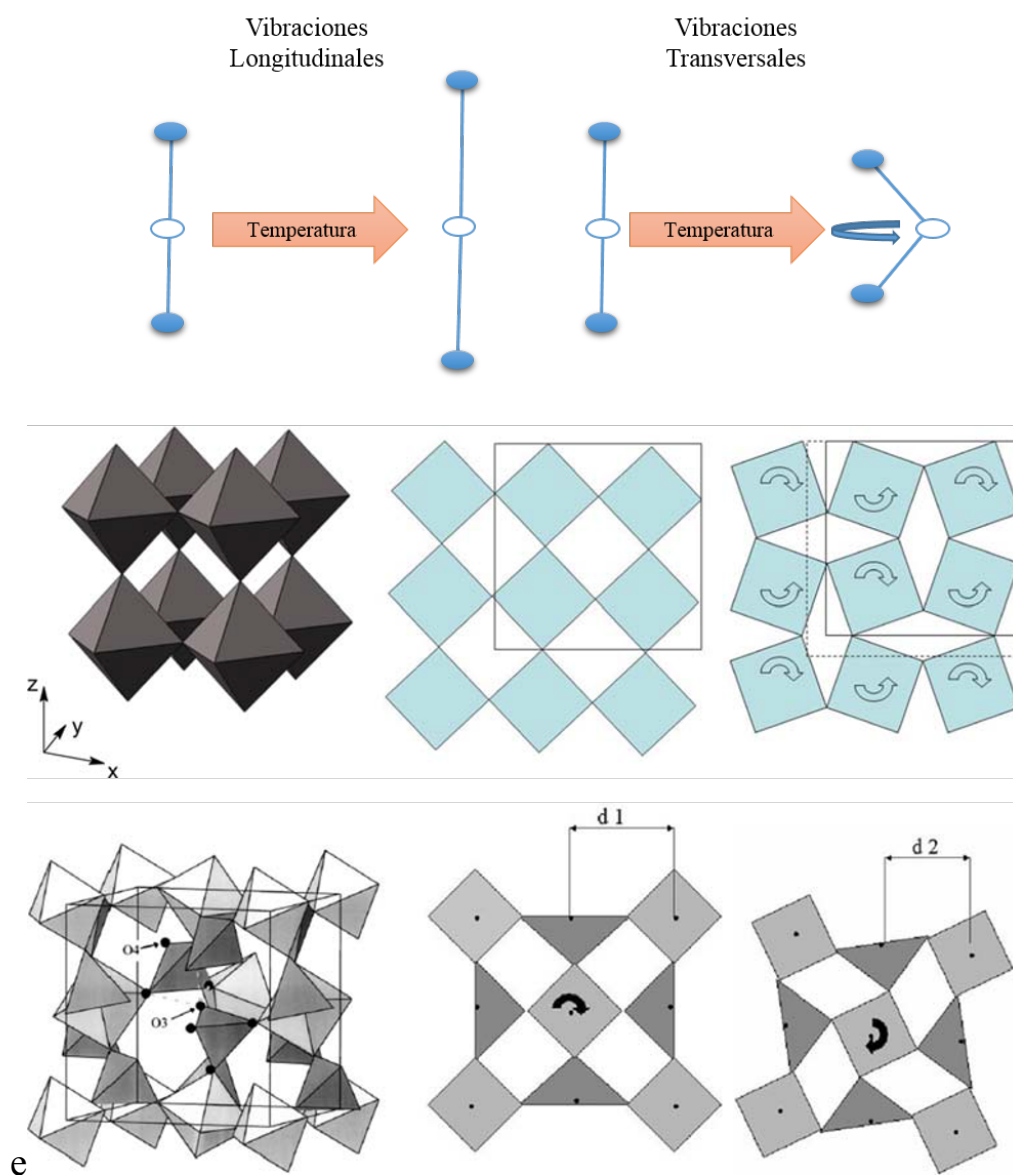
⁷ $A = Th, Zr, Hf, Sn; B = P, V$

Figura 5.5.2: Coeficientes de dilatación de muestras en el sistema $SiC/Si/Al$

de coordinación que enlazan estructuras polihédricas, resultado en conjunto una contracción isotrópica del sistema (Ver figura 5.5.3). Todos estos compuestos se caracterizan por formar estructuras abiertas con un bajo número de coordinación, con un marcado carácter iónico. Sin embargo, también se han encontrado fenómenos similares en fibras de grafito, aunque en este caso la contracción es en la dirección de las fibras: se barrunta que éste fenómeno anisotrópico se debe a la excitación preferencial por debajo de la temperatura ambiente, de los modos normales de vibración de baja frecuencia paralelos al eje principal del cristal, de manera que se obtiene un coeficiente de dilatación negativo en la dirección de la fibra; superada la temperatura ambiente los modos normales de vibración de alta frecuencia paralelos a los planos cristalográficos de planta hexagonal superan a estos últimos obteniéndose un coeficiente de dilatación isotrópico positivo.

Si el nivel de grafitización del carbón MDF así como el resto de los carbones pirolíticos obtenidos maderas naturales es bajo dada la temperatura máxima que se alcanza en el proceso de pirólisis⁸, unos 1050°C , y a diferencia del grafito el coeficiente de dilatación negativo se registra a temperaturas superiores a la ambiental y no es marcadamente anisotrópico, dado que se han obtenido resultados similares tanto para la cara longitudinal como transversal, cabe la posibilidad de que la causa del mismo resida en la microestructura de la preforma carbonosa que el *SiC* replica. Para poder descartar o no esta posibilidad, se fabricó una muestra de carburo de silicio a partir de carbón de MDF en polvo, molido debidamente en un mortero de ágata. Con dicho carbón en polvo y la cantidad de silicio necesaria para convertir toda esta masa en carburo y rellenar los poros de la preforma de MDF a la que correspondería tal masa de carbón, se compactó una pastilla y horneó bajo las mismas condiciones empleadas para las muestras infiltradas; durante una hora a la temperatura de trabajo correspondiente, 50°C

⁸Ver sección 1.2.2



La figura de arriba esquematiza la contracción de algunas estructuras tipo $M - O - M$, donde M es un metal, debido a las vibraciones transversales. La serie de figuras del medio, muestra como una rotación de los tetrahedros puede ser la responsable del coeficiente de dilatación negativo en estructuras tipo perovskita. Así mismo, en la serie de figuras de abajo, correspondiente a la estructura del ZrW_2O_8 , una rotación de sus octahedros y tetrahedros corresponderían perfectamente con una contracción.

Figura 5.5.3: Mecanismos de contracción con el aumento de la temperatura

por encima de la temperatura de fusión del silicio. En las imágenes de la figura 5.5.4 se muestra la microestructura de la muestra fabricada de esta forma, que por similitud con el método de fabricación *Reaction Bonding*, se le denomina RB-SiC.

El resultado del ensayo de dilatometría para la muestra RB-SiC se muestra y compara con el obtenido por infiltración reactiva, LSI-SiC⁹, en la figura 5.5.5. En ella se observa que a pesar de la caída en los valores de las muestras RB al acercarse a la temperatura de fusión del silicio, tanto las pendientes de subida y bajada para ambas muestras son muy similares como se muestra en la tabla del cuadro 5.2; dicha caída se debe a que el SiC en la muestra RB no forma una matriz que replica la estructura del MDF, sus granos no están conectados sino esparcidos dentro de una matriz de silicio, de manera que al reblandecerse el sistema colapsa. Luego parece ser, que el comportamiento no se debe a la microestructura de la preforma carbonosa. Por lo tanto, si es inherente a la estructura molecular del carbón obtenido por pirólisis de preformas celulósicas, donde la presencia de estructuras cristalinas es muy pobre, éste debe quedar plasmado de alguna forma en las estructuras cristalinas que forma el SiC, dada la casi instantánea reacción entre el silicio líquido y el carbón.

Llegados a este punto, se estima oportuno tomar espectros de difracción de rayos X a distintas temperaturas de las muestras SiC-LSI y SiC-RB, para intentar arrojar un poco de luz sobre las causas de este comportamiento; en el *apéndice G.1.2* se describe el procedimiento y el equipo empleado.

En las gráficas de la figura 5.5.6 se tienen dichos espectros, desde la temperatura ambiente hasta los 900°C en saltos de 100°C. En ellos no aparece ningún pico nuevo conforme aumenta o disminuye la temperatura de trabajo, luego se

⁹Liquid Silicon Infiltration

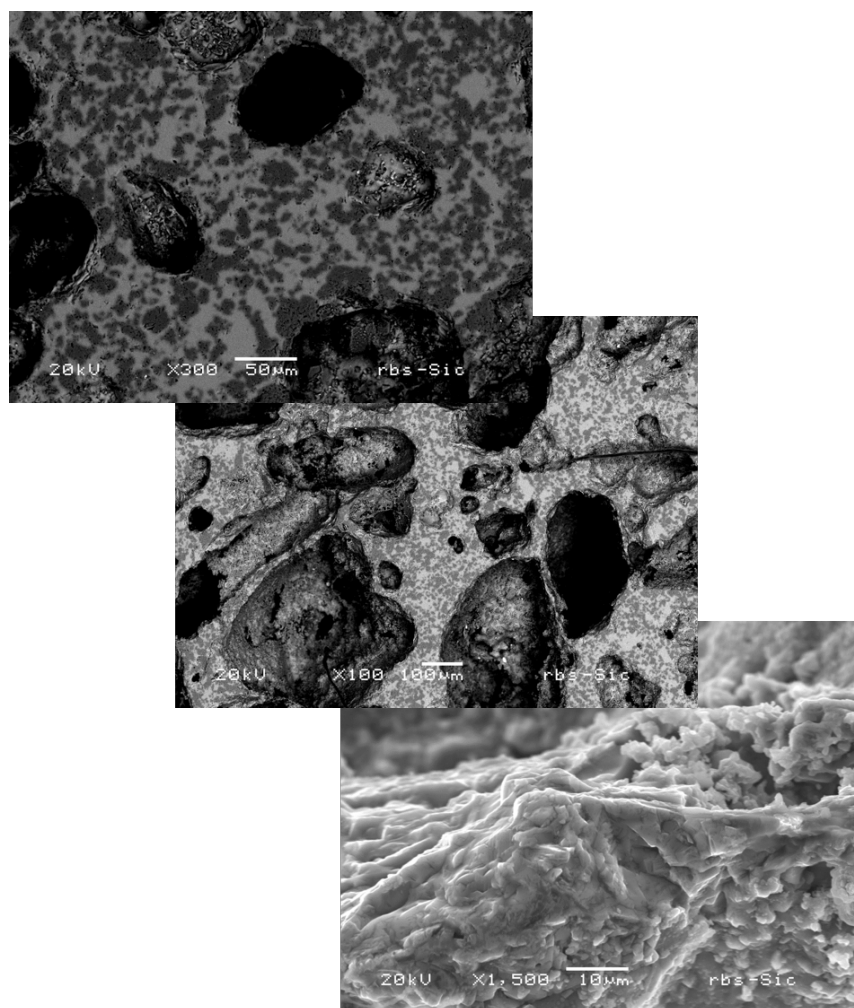
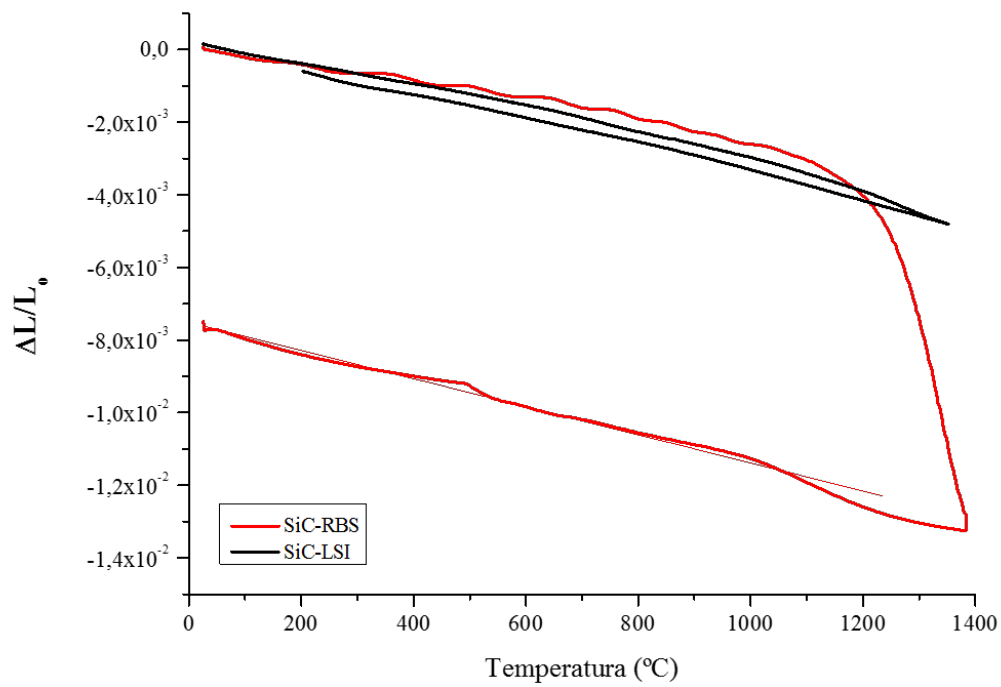


Figura 5.5.4: RB-SiC

α ($10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$)	Subida	Bajada
LSI-SiC	-3.4	-3.3
RB-SiC	-2.6	-3.6

Cuadro 5.2: Coeficiente diltacion LSI-SiC y RB-SiC



Comparación de las curvas obtenidas mediante ensayo de dilatometría bajo las mismas condiciones a muestras obtenidas mediante infiltración reactiva (*Liquid Silicon Infiltration*; LSI) y mediante el método semejante a *Reaction Bonding*.

Figura 5.5.5: RB-SiC vs LSI-SiC

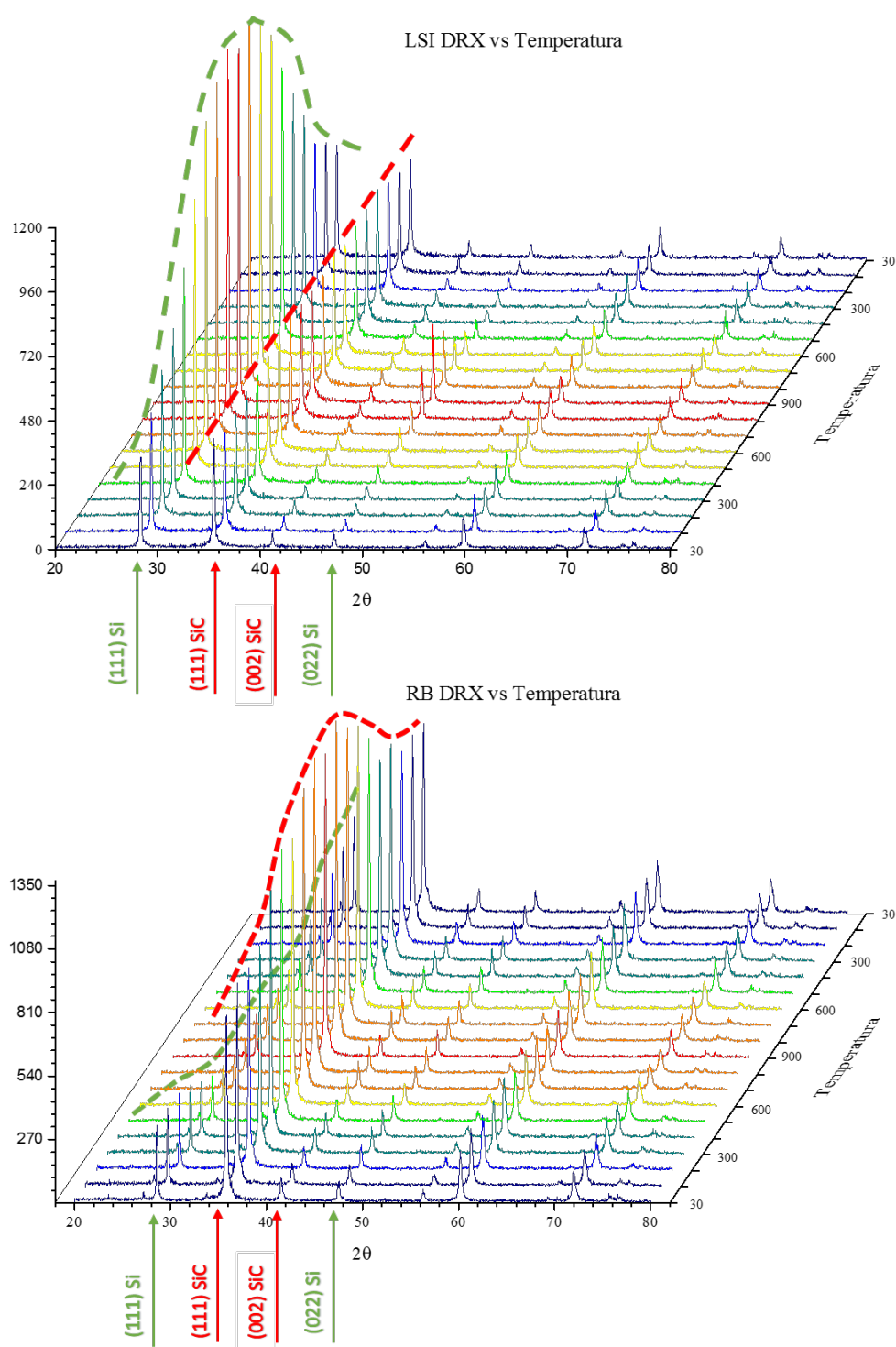


Figura 5.5.6: Difracción de rayos X frente a temperatura

descarta los cambios de fase como explicación al coeficiente de dilatación negativo. A pesar de no ser posible un análisis cuantitativo Rietvel o Lebail de cada difractograma, dado que no se conoce la contribución instrumental en los mismos para las distintas temperaturas de trabajo, si que es factible identificar los picos y realizar al menos, un análisis cualitativo-comparativo mediante el paquete informático DIFFRAC.EVA.

Identificando los principales picos para cada fase, a partir de la ley de Bragg se obtiene el parametro de red para cada fase de cada espectro¹⁰, en la figura 5.5.7 se muestra su variación con la temperatura para ambas muestras. En ellas se observa un aumento de dicho parámetro para todas las fases con la temperatura, excepto para el *Si* en el LSI, que en bruto, promediando subida y bajada tiene una suave pendiente negativa, y que discriminando subida y bajada resulta positiva y negativa respectivamente. Sus valores, recogidos en el cuadro de la figura 5.3 , corresponden con los coeficientes de dilatación para cada fase dentro de ambas muestras, y como en el caso de los valores para estas fases libres, el valor más alto corresponde al *SiC* (Ver figura 2.5.6); nótese que los valores para el coeficiente de expansión térmica para el *SiC* y el *Si* libre corresponden a $2,77 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ y $2,6 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ C^{-1}$ respectivamente.. En cualquier caso, se puede descartar el origen del coeficiente de dilatación negativo a una reduccion en el parametro de red de las fases cristalinas presentes en las muestras. ¿Pero aun así, cómo es posible que exista esta discrepancia entre los coeficiente de dilatación para ambas fases entre ambos sistemas, en concreto para el silicio? Nótese, que las pendientes obtenidas de dicha gráfica, si son todas del mismo orden de magnitud, son mayores en las muestras RBS donde la microestructura primigenia del MDF no se mantiene, al menos en el mismo grado que en la muestra infiltrada. Además el hecho de que la pendiente del *Si* sea pequeña,

¹⁰ A partir de la estimación lineal del valor de d para cada pico y su posición en el diagrama de difracción.

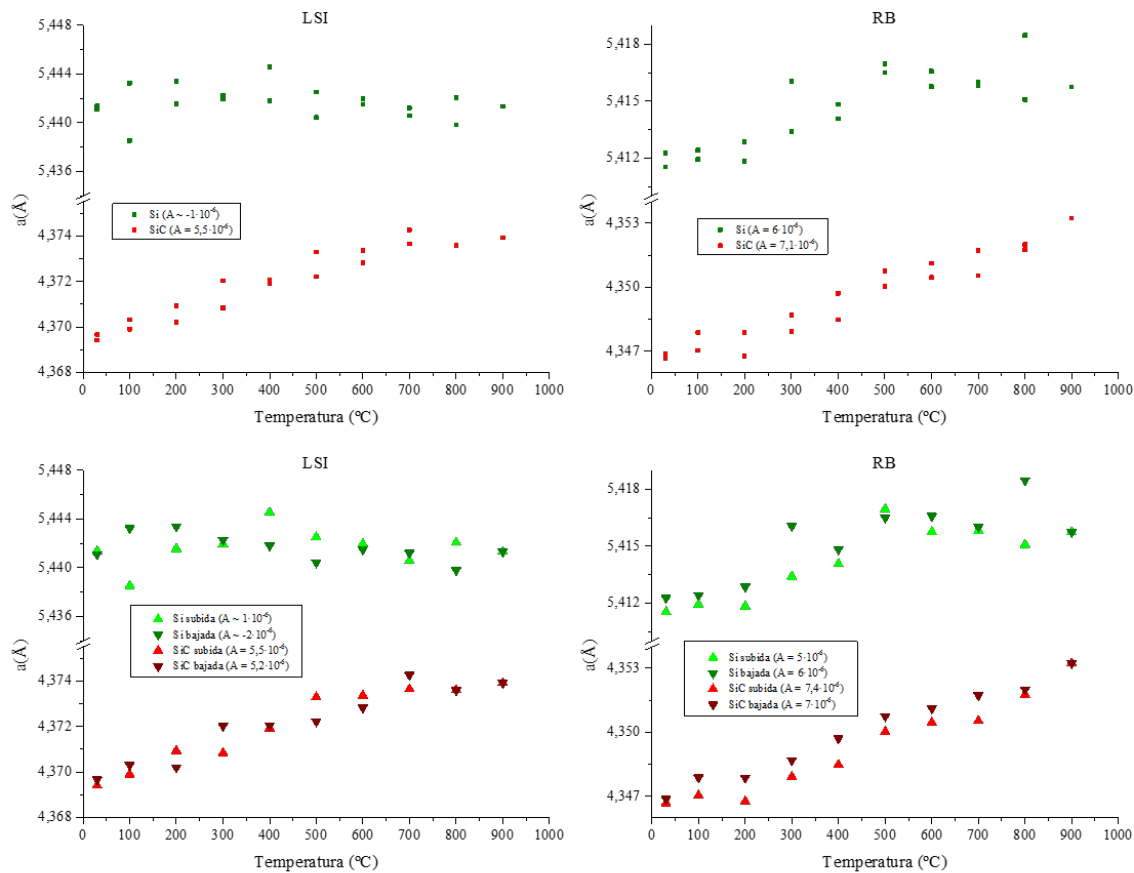


Figura 5.5.7: Parámetros de red frente a la temperatura

$\alpha (10^{-6} \cdot ^{\circ} C^{-1})$	SiC			Si		
	Subida	Bajada	Promedio	Subida	Bajada	Promedio
LSI-SiC	5,5	5,2	5,5	1	-2	-1,6
RB-SiC	7,4	7	7,1	5	6	6

Cuadro 5.3: Coeficientes diltación de las fases que compone las muestras LSI-SiC y RB-SiC a partir de los difractogramas de rayos X

independientemente de su signo, respecto a la del *SiC* en la muestra LSI, junto al aumento de la intensidad que experimenta esta fase para esta misma muestra, casa con la idea de que en un sistema donde la matriz esta formada por la fase más rígida, la fase más dúctil será la que se acomode. Esto es, si la tendencia del Si es dilatar y esta constreñido en la matriz de *SiC*, que aunque por muy poco tiene un coeficiente de diltación mayor (Ver figura 2.5.6), no podrá hacerlo en el grado que le corresponderia estando libre. En las graficas de la figura se ha representado la deformación del parámetro de red e_0 de ambas fases con la temperatura para las dos muestras, donde

$$e_0 = 100 \times \frac{a(T) - a(T.Amb)}{a(T.Amb)}$$

En ellas se muestra con más claridad que la matriz de *SiC* supone no solo un obstáculo para la dilatación del *Si*, sino para el mismo, puesto que la deformación sufrida por esta fase en la muestra RB son mayores.

Asi pues si la matriz de *SiC* impide la deformación del *Si*, el efecto de la temperatura sobre esta fase es un reordenamiento de sus dominios cristalográficos; observe se como aumenta la intensidad de los picos del *Si* conforme aumenta la temperatura en la figura 5.5.6. Esta respuesta al incremento de la temperatura se se muestra con más claridad en la figura 5.5.9 , donde se ha representado la intensidad de los principales picos normalizada a la intensidad a temperatura ambiente, y la intensidad relativas entre ellos frente a la temperatura. El incremento del grado de texturización¹¹ para el *Si* en la muestra LSI, estaría justificado con la reordenación de dominios en las direcciones libres a la presión del *SiC*, que serán menos en el caso de la muestra que preserva la estructura del MDF pi-

¹¹Dado que el factor de geométrico de estructura es el mismo para cada fase en ambas muestras, el origen en la variación de las intensidades con la tempertura solo puede venir dado por efectos de textura (Ver Capitulo 3, sección 3.2. Técnicas de refinamiento: cuantificación y análisis microestructural)

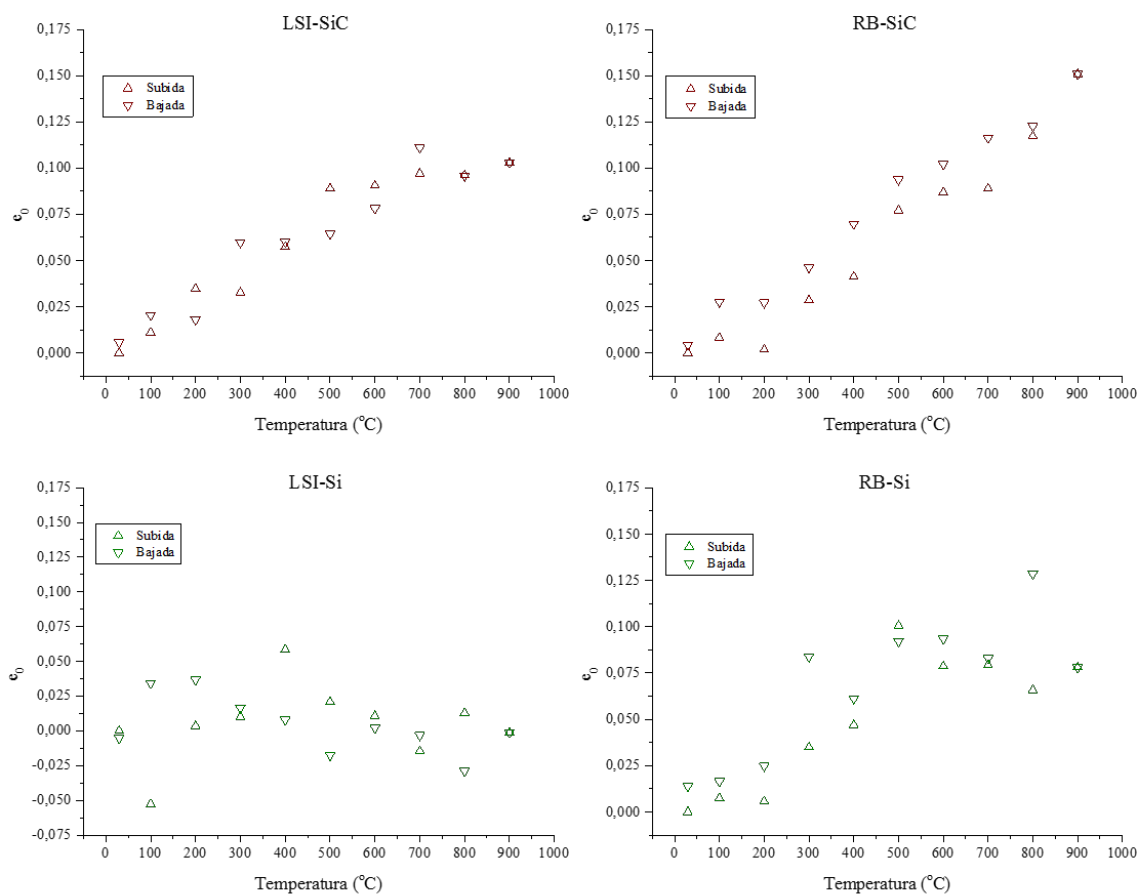
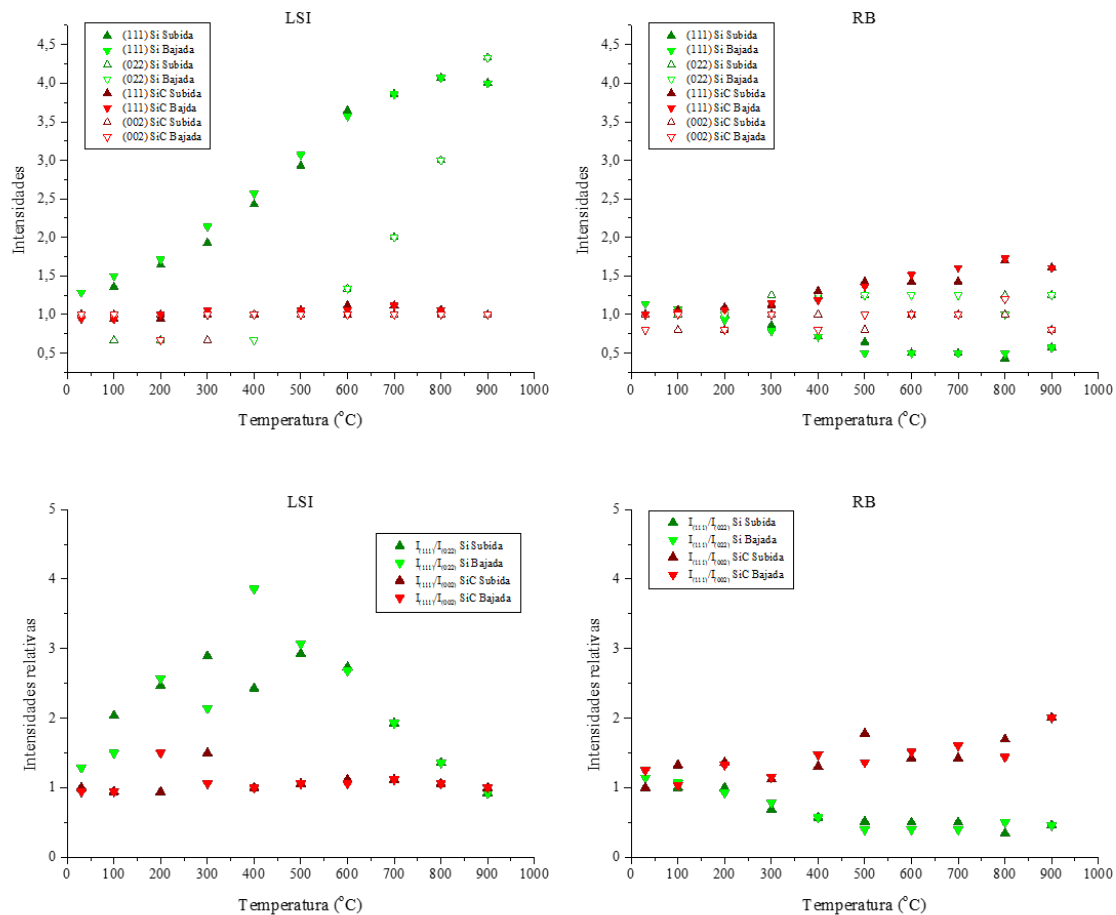


Figura 5.5.8: Deformación del parámetro de red respecto a la temperatura



Obsérvese como en la muestra LSI las intensidades que aumentan con la temperatura son la de los picos del Si, destacando el pico (111) sobre el (022), manteniéndose constante para los picos del SiC. Mientras que en la muestra RB ambas intensidades cambian con la temperatura: mientras que la intensidad del pico principal del Si, el (111) disminuye, tanto la intensidad del pico (022) de la misma fase como la del pico principal del SiC aumentan conforme lo hace la temperatura; es difícil definir una tendencia clara para el pico (002) del SiC, oscila entorno a la unidad en los extremos, manteniéndose prácticamente constante a temperaturas intermedias.

Figura 5.5.9: Intensidades e intensidades relativas.

rolizado, donde los granos de *SiC* están conectados en mayor grado que en la muestra RB. Pero en un sistema donde no existe tal matriz, una estructura conectada, no tiene porque existir texturas cuando aumenta la temperatura si los coeficientes de dilatación son similares (Ver figura 2.5.6) Sin embargo el incremento en la intensidad del pico (111) del *SiC* y el detrimento del mismo pico para el Si en la muestra RB-SiC solo puede justificarse si ambas fases presentan textura.

Nótese que al hablar de textura, se está haciendo referencia al número de dominios que contribuyen a una reflexión dada, y dado que el fenómeno es completamente elástico, solamente puede ocurrir por una reorientación de los granos. Esta hipótesis casa perfectamente con las curvas mostradas al representar las intensidades relativas frente a la temperatura 5.5.9, donde se muestra con claridad como para una fase dada, el aumento de la familia de planos que contribuyen a una reflexión dada viene en detrimento de otra familia. También es relevante la magnitud de la intensidad para el *Si* en la muestra LSI, mucho mayor que en la muestra RB.

La cuestión es entender los mecanismos de reorientación de los cristalitos que tienen que venir dadas por las tensiones generadas con el aumento de temperatura dado que el parámetro de red aumenta. Según lo observado, se plantea la hipótesis de que granos de *SiC* en el interior de las muestras al aumentar la temperatura se reordenan, adquiriendo una estructura más ordenada y energéticamente más favorable, disminuyendo el volumen total de la muestra, siendo esto solo posible porque existen huecos dentro de la estructura para acomodar la dilatación de los cristalitos. Este es un comportamiento completamente elástico y sucede de igual manera en las muestras de carbón pirolizado, luego el proceso de siliconización es tan rápido que los cristales de *SiC* quedan dispuestos de tal manera que imitan el comportamiento. Queda claro que el intento de reducción

de la estructura del carbón mediante un mortero de ágata no es suficiente para eliminar este efecto, sería interesante repetir la experiencia en moliendas cada vez mas largas del carbón de forma mecánica en un molino de bolas.

Capítulo 6

De las conclusiones.

En primer lugar, queda manifiesto que es factible la obtención de compuestos cerámico-metal o CERMETS en los sistemas $SiC/Si/Al$ y $SiC/Si/TiSi_2$ a partir de preformas carbonosas procedentes de maderas comerciales MDF en un único paso mediante infiltración reactiva. Estos compuestos están formados por una matriz conectada de SiC que replica la estructura fibrilar del MDF cuyos poros remanentes están rellenos con mezclas de silicio y aluminio, o silicio y disiliciuro de titanio. El proceso de fabricación ha sido optimizado para emplear el menor tiempo y temperatura posible, dependiendo esta última de las proporciones de la mezcla infiltrante.

Las propiedades mecánicas de estos compuestos mejoran notablemente los resultados obtenidos con bioSiC[©] a partir del mismo precursor, igualando a los resultados obtenidos bajo los mismos ensayos a los bioSiC[©] obtenido a partir de maderas naturales.

Se ha constatado, comparando los resultados aquí obtenidos con los hallados en la bibliografía, que el proceso de infiltración reactiva comienza por la forma-

ción de manera casi instantánea de una capa de SiC nanométrica, de muy poco espesor, cuando el silicio líquido o sus vapores entra en contacto con el carbón. Dado que el silicio no moja al carbón, esta capa es la que permite el paso por capilaridad de la mezcla infiltre a toda la preforma. Si bien el proceso de crecimiento de la matriz de SiC esta controlado por la difusión del Si a través de esta capa nanometrica, la formación de la misma es tan súbita, que la matriz de SiC resultante no solo replica la estructura del precursor, sino que mimetiza propiedades del carbon mismo como el coeficiente de dilatación negativo.

Si bien ni la presencia de aluminio o titanio en la mezcla infiltre, en las proporciones estudiadas aquí, alteran lo suficiente este proceso como para obtener una matriz de SiC con otras propiedades, se aprecián ciertas diferencias entre ellas y el sistema resultante de solo infiltrar con silicio, como una menor replicación en la estructura en el sistema con aluminio dado el aumento en la solubilidad del carbón para este sistema con respecto al silico o la mezcla silicio-titanio y la aparición en los difractogramas de rayos X cuando aumenta la proporción de alumino en el sistema de picos extras para el SiC , que a pesar de haberlos identificado con la fase α , dadas las temperaturas alcanzadas en el procesado, seguramente se deba a las faltas de apilamiento propiciadas por presencia de aluminio. Puede que estas faltas de apilaminto, junto a la diferencia entre el coeficiente de dilatación del aluminio, y del silicio y el de su carburo, que mantiene a la matriz ceramica en compresión, sea la razón del porqué los valores obtenidos en el sistema con alumino para tensiones máximas sean superiores al del sistema con titanio. Pero, lo que si es verdaderamente interesante del sistema con aluminio, es la posibilidad de obtener un material con un coeficiente de dilatación a la carta para cierto rango de temperaturas.

Por otra parte, se ha cumplido el objetivo de poner en valor técnicas de caracterización no destructivas, como el análisis Rietveld y Le Bail de los difractogra-

mas de rayos X para muestras cuya disposición de fases, para cierta dirección al menos, asemeja a la idea de polvo. Advirtiéndose que el efecto de las texturas revierte unicamente en la cuantificación de las fases, no así en el tamaño de cristalito o deformaciones.

Bibliografía

- [1] Yet-Ming Chiang, Robert P. Messner, Chrysanthé D. Terwilliger y Donald R. Behrendt. “*Reaction-formed silicon carbide*” Material Science and Engineering, A144 (1991) 63-64
- [2] Leszek Hozer and YetMing Chiang (1996). “*Reactive infiltration processing of SiC/metal and SiC/intermetallic composites*”. Journal of Materials Research, 11, pp 2346-2357
- [3] R. Sepulveda. “Fabricación y propiedades mecánicas del SiC biomórfico poroso y cermets SiC/metal” Tesis Doctoral, Dept. Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla 2007.
- [4] T.E. Wilkes, M.L. Young, R.E. Sepulveda, D.C. Dunanda and K.T. Faber, Composites by aluminum infiltration of porous silicon carbide derived from wood precursors Scripta Materialia 55 (2006) 1083-1086
- [5] A. Herzog y col. “Aluminium Metal Matrix Composites Based on Biomorphous Silicon Carbide.” Advance engineering materials 2006, 8, No. 10
- [6] Krenkel, W. “*Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-process)*”. 25th Annual International Conference on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach, Florida, 21 -26 January 2001.

- [7] J. Martínez-Fernández y col. “*Procedimiento para la Fabricación de Carburo de Silicio a Partir de Precursores Vegetales*”, U.d. Sevilla, Editor. 2001: España. 66.Byrne, C.E.Nagle, D.E.
- [8] D.M. Liu y B.W. Lin. “*Thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide*”. Ceram Int (1996) 22:407–14.
- [9] J.H.She JH y K. Ueno. “Densification behavior and mechanical properties of pressureless-sintered silicon carbide ceramics with alumina and yttria additions”. Mater Chem Phys 1999;59:139–42.
- [10] Routbort JL y col. “The erosion of reaction-bonded SiC”. Wear (1980):59:363–75.
- [11] F.M. Varela Feria y col. “*Precursor Selection for Property Optimization in Biomimetic SiC Ceramics*” 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings, (2008) Volume 23, Issue 4.
- [12] Byrne CE, Nagle DC. “*Carbonization of wood for advanced materials applications.*” Carbon 2 (1997) 259–266
- [13] Jian Li, Shujun Li. “*Pyrolysis of medium density fiberboard impregnated with phenol–formaldehyde resin.*” J. Wood Sci. 52 (2006) 331–336
- [14] H. Iizuka y colaboradores. “Mechanical properties of porous carbon materials i.e. woodceramics” Journal of Material Science Letters 15 (1996) 1770-1772
- [15] M.A. Bautista y col.”*Optimization of the fabrication process for medium density fiberboard (MDF)-based biomimetic SiC*” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 431–437

- [16] J. Martínez-Fernández y col. “Microstructure-mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics”. *Acta Materialia*, 2003. 51(11): p. 3259-3275.
- [17] R. W. Rice. “*Porosity of Ceramics*”. 1998, New York: M. Dekker.
- [18] R.W. Rice. “*Evaluating Porosity Parameters for Porosity*” Property Relations. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. 76(7): p. 1801-1808.
- [19] Jian-Guo Li and Hans Hausner “Wetting and infiltration of graphite by molten silicon” *Scripta Metallurgia et Materialia*, Vol 32, No.3, pp. 377-382, 1995
- [20] Jian-Guo Li and Hans Hausner “Reactive wetting in the liquid-silicon/solid-carbon system” *Journal American Ceramic Society* 79 [4] 873-80, 1996.
- [21] O.Dezellus el al. “Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting” *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2797–2803
- [22] O.Dezellus el al. “Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon” *Journal of Material Science* 40 (2005) 2307 – 2311
- [23] R.E.Chaney and C.J.Varker. “The Erosion of Materials in Molten Silicon” *J.Electrochem.Soc.* 123, 846(1976)
- [24] N. Eustathopoulos y colaboradores. “The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys”. *Journa of Material os Science* 9 (1974) 1233-1242.
- [25] A. C. Ferro and B. Derby. “Wetting behaviour in the SiC-Al-Si system interface reactions and solubility effects” *Acta metall, mater.* Vol. 43, No. 8, pp. 3061-3073, 1995

- [26] V. L. Yupko, G. G. Gnesin: “Wetting of silicon carbide by binary Si-Ti and Si-Cr alloys” Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics January 1974, Volume 13, Issue 1, pp 59-61
- [27] E. W. Washburn, “The dynamics of capillary flow” The Physical Review, Volume XVII N°3, Marzo de 1921
- [28] C. Zollfrank and H. Sieber. “ Microestructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics” J. Am. Ceram. Soc., 88 [1] 51–58 (2005)
- [29] J. M. Qian et al “Porous SiC ceramics fabricated by reactive infiltration of gaseous silicon into charcoal” Ceramics International 30 (2004) 947–951
- [30] S. Kumar, A. Kumar, R. Devi , A. Shukla, A. K. Gupta, “Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C–C preforms Part B: Kinetics of silicon infiltration.” Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2651–2657
- [31] A. Favre, H. Fuzellierb, J. Suptilb, “An original way to investigate the siliconizing of carbon materials” Ceramics International 29 (2003) 235–243
- [32] F. M. Varela-Feria y colaboradores, “Reaction–formation mechanisms and microstructure evolution of biomorphic SiC” J Mater Sci (2008) 43:933–941
- [33] M. Patel y colaboradores. ”High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review.” Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 1, February 2012, pp. 63–73.
- [34] R. Pampuch y col. “ Reaction mechanism in carbon-liquid silicon system at elevates temperatures.” Ceramics International 12 (1986) 99-106

- [35] R. Pampuch y col. "Mechanism of reaction in the $Si_L + C_F$ system and the self propagating high temperature synthesis of silicon carbide" *Ceram. Int.* 13(1987) 63-68
- [36] L. Ratke and P.W. Voorhess. "Growth and Coarsening: Ostwald Rippening in Material Processing" Springer Science & Business Media 2002.
- [37] R. I. Scace y col. "Solubility of carbon in silicon and germanium." *J. Chem. Phys* 30 (6) 1959 1551-1555
- [38] F. Durand and J.C. Duby. "Carbon Solubility in Solid and Liquid Silicon. A Review with Reference to Eutectic Equilibrium" *Journal of Phase Equilibria* Vol. 20 No. 1 1999
- [39] G. G. Gnesin, A. I. Raichenko. "Kinetics of the Liquid-Phase Reactive Sintering of silicon carbide" *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* May 1973, Volume 12, Issue 5, pp 383-389
- [40] Yet-Ming Chiang et al. "Reaction-formed silicon carbide" *Material Science and Engineering*, A144, (1991) 63-74
- [41] E. Fitzer, R. Gadow. "Fiber-reinforcement silicon carbide" *American Ceramic Society Bull.* 65 (2) (1986) 326-335
- [42] J. D. Hong, M. H. Hon and R. F. Davis, "Self-Diffusion in Alpha and Beta Silicon Carbide." *Ceramurgia International* Vol. 5. n. 4. 1979 155
- [43] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1-2): 35-50. (1961)

- [44] F. H. Gern: “Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation” Composites Part A 28A (1997) 355-364
- [45] L.S. Sigl y col. “On the toughness of brittle materials reinforced with a ductile phase” Acta metall (1988), Vol. 36, No 4, pp. 945-953
- [46] T.E. Wilkes y col. “Mechanical properties of wood-derived silicon carbide aluminum-alloy composites as a function of temperature” J. Mater. Res., Vol. 23, No. 6, Jun 2008
- [47] Jae-Chul Lee y col. “*Prediction of Si contents to suppress the formation of Al₄C₃ in the SiCp/Al composite*” Acta mater. (1998) Vol. 46, No. 5, pp. 1771±1780.
- [48] Jae-Chul Lee y col. “*Prediction of Si contents to suppress the interfacial reaction in the SiCp/2014 Al composite*”. Acta mater. (1998) Vol. 46, No. 8, pp. 2635±2643.
- [49] S. Kumar y col. “*Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C–C preforms Part B: Kinetics of silicon infiltration.*” Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 2651–2657
- [50] M.A. Bautista y col. “*Optimization of the fabrication process for medium density fiberboard (MDF)-based biomimetic SiC*” Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) 431–437
- [51] H.M. Rietveld. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures” J. Appl. Crystal, (1969) 2, 65
- [52] J.I. Langford and D. Louër. “Power diffraction.” Rep. Prog. Phys. (199)59 131

- [53] W. A. Dollase - Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model *J. Appl. Cryst.* (1986). 19, 267-272
- [54] K. J. Bowman & M. N. Mendendorp. "Texture measurement of sintering alumina using March-Dollase function" (1994) *Advanced in X-ray analysis* 37 473-478.
- [55] R.B. Von Dreele. "Quantitative texture analysis by Rietveld refinement" *J. Appl. Cryst.* (1997). 30, 517-525
- [56] R.W. Cheary and A. Coelho. "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile-fitting." *J. Appl. Cryst.* (1992). 25, 109-121
- [57] D. Schwartzbach y col. "Statistical descriptors in crystallography," *Acta Crystallogr.* (1995), Sect. A: Found. Crystallogr. 51, 565–569D.
- [58] A. Le Bail. "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection." *Powder Diffraction* 20 (04), 316-326.
- [59] D.Balzar et al. "Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample" *J. Appl. Cryst.* (2004). 37, 911–924
- [60] A. L. Patterson. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination." *Phys. Rev.* (1939) 56, 978
- [61] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson. "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines." *Proc. Camb. Phil. Soc.* (1942), 38, 313-22
- [62] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson. "The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I." *Proc. Phys. Soc.* (1944) 56 174

- [63] G.K. Williamson and W.H. Hall. "X-ray line broadening from filed Al and W." *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31.
- [64] L. B. McCusker. "*Rietveldd refinement guidelines.*" *J. Appl. Cryst.* (1999). 32, 36-50
- [65] B. H. Toby. "*R factors in Rietveldd analysis How good is good enough?*" *Powder Diff.*, (2006) Vol. 21, No. 1.
- [66] M.D. Abramoff y col. "Image Processing with ImageJ". *Biophotonics International*, volume 11, issue 7, pp. 36-42, 2004.
- [67] A.W. Vere: "Crystal Growth: principles and progres" Springer US 1987
- [68] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, "Springer Handbook of Materials Measurement Methods" Springer Science+Business Media, Inc. © 2006
- [69] K. Strecker y col. "Fracture Toughness Measurements of LPS-SiC: A Comparison of the Indentation Technique and the SEVNB Method" *Materials Research*, Vol. 8, No. 2, 121-124, 2005
- [70] A. Gatto. "Critical evaluation of indentation fracture toughness measurements with Vickers indenter on ceramics matrix composite tools." *Journal of Material Processing Technologies* 174 (2006) 67-73
- [71] Wermer Martiessen and H. Warlimont. "Condensed Matter and Materials Data" Springer Berlin Heiderlberg 2005
- [72] E.A.Brandes y G.B.Brooks "Smithells Metals Reference Book" Seventh edition 1992
- [73] G. Frommeyer and R. Rosenkranz. "Structures and Properties of the Refractory Silicides Ti_5Si_3 and $TiSi_2$ and Ti-Si-(Al) Eutectic Alloys" NATO

Advanced Research Workshop Metallic Materials with high structural Efficiency Kyiv, Ukraine, 07.-13.09.2003

- [74] Yet-Ming Chiang, Robert P. Messner, Chrysanthé D. Terwilliger y Donald R. Behrendt. “*Reaction-formed silicon carbide*” Material Science and Engineering, A144 (1991) 63-64
- [75] I. Sunagawa. “Growth and Morphology of Crystals” Mathematical Sciences, No 358, 1993 (in Japanese),
- [76] I. Sunagawa “Morphology of Crystals Part C” Terra Scientific Publishing Company/Tokyo 1987
- [77] M.A. Bautista. “Fabricación, Caracterización y Propiedades Mecánicas del SiC Biomórfico obtenido a partir de Paneles de Fibra de Madera de Densidad Media.” Tesis doctotoral. H T.S.-PROV20. (2014)
- [78] Griffith, A.A., “The Phenomena of Rupture and Flow in Solid”. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, 1921. 221: p. 163-198.
- [79] R.W. Olesinski y G.J. Abbaschian. “The C-Si (Carbon-Silicon) System” Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 5 No. 5 1984
- [80] E. Biaocchi y col. “Rigorous determination of kinetic parameters from DTA measurements” Journal of Material Science 18 (1983) 411-415
- [81] F.M. Valera-Feria y col. “Maderas Cerámicas: Fabricación y Propiedades del Carburo de Silicio Biomórfico”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002. 41(4): p. 377-384.

- [82] J. Martínez-Fernández y col. “Creep Resistant Biomorphic Silicon-Carbide based Ceramics. Ceramic Engineering and Science Proceedings.” 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A, 2001. 22(3): p. 135-1443. 22.
- [83] Chong N. Chu y col. “Negative expansión Ceramics: A review” Material Science and Engineering, 95 (1987) 303-308
- [84] Jonh S. O. Evans. “Negative thermal expansión materials” J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3317–3326
- [85] G.D. Barrera y col. ““Negative thermal expansión” Journal of Physics of Condensed Mater 17 (2005) R217–R252
- [86] J.M. Grima y col. “Negative thermal expansión” Journal of the Malta Chamber of Scientists 2006
- [87] W.Miller y col. “Negative thermal expansion: a review” Journal Mater Science (2009) 44:5441-5451

Apéndice A

Espesor de la capa de carbón disuelta por el silicio

Usando la ecuación propuesta por Nerst-Noyes-Whitney para calcular la velocidad de disolución:

$$-\frac{dm_c}{dt} = \frac{D(T) \cdot A}{L(t)} (C_S - C_0) \quad (\text{A.0.1})$$

Donde m_c es la masa de carbono, $D(T)$ es el coeficiente de difusión del carbono en el silicio líquido en función de la temperatura, A el área de la interfase, $L(t)$ la función que establece como evoluciona el espesor de la capa de difusión, C_S y C_0 las concentraciones del carbono en los alrededores de la capa de difusión.

Durante el periodo de cristalización, dada la difusividad térmica del silicio líquido, se considera como constante la temperatura a lo largo de la interfaz sólido-líquido. Así mismo, se considera que la concentración de carbono es la de equilibrio a la temperatura de reacción $C_S(T^a \text{ de reacción}) = C_e$

El espesor de la capa de difusión es una función parabólica respecto del tiempo:

$$L(t) \sim \sqrt{4D(T)t} \quad (\text{A.0.2})$$

Llamada longitud de difusión¹. Substituyendo en ??, considerando la concentración inicial como nula:

$$-\frac{dm_c}{dt} = \sqrt{\frac{D(T)}{4t}} AC_e$$

Como la densidad del carbón es constante, ρ_c , se obtiene una expresión para el espesor de la capa de C disuelta:

$$-\frac{dl}{dt} = \frac{C_e}{\rho_c} \sqrt{\frac{D(T)}{4t}}$$

Integrando:

$$l(t) = \frac{C_e}{\rho_c} \sqrt{D(T) \cdot t}$$

Donde C_e vendrá dada como fracción molar por la expresión obtenida por F. Durand y J.C. Duby[38], y el bajo coeficiente de difusión del carbono en el silicio líquido por la expresión dada por G.G. Gnesin y A. I. Raichenco[39]:

$$C_e(\chi) = 10^{(2,714 - \frac{10,623}{T})} \quad (\text{A.0.3})$$

$$D_C = 0,755 \cdot 10^{-3} e^{-\left(\frac{9150}{RT}\right)} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{A.0.4})$$

¹Obtenida de la ecuación de Fick para un medio semiinfinito

Apéndice B

Ley de Hagen-Poiseuille

Limitando el caso al régimen laminar, el modelo dinámico de la capilaridad viene dado por la Ley de *Hagen-Poiseuille*. Cuando dos capas de un líquido se desplazan a distinta velocidades existe una tensión cortante entre ellas:

$$\frac{F}{A} = -\eta \frac{\Delta v_x}{\Delta y}$$

O lo que es lo mismo la fuerza por unidad de área que hay que aplicar es proporcional al gradiente de velocidades, recibiendo dicha constante el nombre de viscosidad η .

En el interior de un capilar o una tubería cualquiera cuando un fluido fluye en régimen laminar, su velocidad es cero para la capa de líquido en contacto con la pared, *condición de adherencia*, alcanzando la máxima velocidad justo en el centro del cilindro. Así para dos superficies cilíndricas de distinto radio en el interior del capilar las fuerzas responsables de tales tensiones serán:

$$r : \quad F_r = -\eta \cdot 2\pi r \cdot \Delta l \left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_r$$

$$r + dr : \quad F_{r+dr} = -\eta \cdot 2\pi (r + dr) \cdot \Delta l \left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_{r+dr}$$

Donde Δl es un segmento del tubo. Como en el supuesto caso, la aceleración del fluido es nula, la tercera ley de Newton dicta:

$$\sum \vec{F} = 0 \Rightarrow F_{\text{presión}} + F_r + F_{r+dr} = 0$$

$$0 = -\Delta p \cdot 2\pi r \cdot dr - \eta \cdot 2\pi r \cdot \Delta l \left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_r + \eta \cdot 2\pi (r + dr) \cdot \Delta l \left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_{r+dr}$$

El signo negativo del primer término de la derecha se debe al hecho de que la presión inicial ha de ser mayor que la final para que el líquido fluya, $\Delta P < 0$. Mientras que el signo negativo del segundo término se debe a lo ya mencionado antes; la velocidad es inversamente proporcional al radio. El último sumando corresponde a la fuerza que se opone al movimiento del fluido, de ahí su signo positivo.

Tomanando el límite, de la derivada primera de la velocidad respecto del radio:

$$\left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_{r+dr} \approx \left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_r + \left. \frac{d^2v}{d\mathbf{r}^2} \right|_r \cdot dr$$

Sustituyendo adecuadamente en la expresión anterior, se tiene:

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l} = \frac{1}{r} \cdot \left(\left. \frac{dv}{d\mathbf{r}} \right|_r + \left. \frac{d^2v}{d\mathbf{r}^2} \right|_r \cdot dr \right) + \left. \frac{d^2v}{d\mathbf{r}^2} \right|_r$$

Despreciando el término cuadrático multiplicado por dr dentro del paréntesis, y aplicando después la regla de la cadena, resulta la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l} = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{dv}{dr} \right)$$

Como resultado de integrar la ecuación diferencial y aplicar las condiciones de contorno que vienen dadas por el régimen laminar en el capilar¹, se tiene:

$$v = -\frac{1}{4\eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta l} (R^2 - r^2)$$

El flujo en el interior del capilar será también función del radio. Aplicando su definición se obtiene la Ec. de Hagen-Poiseuille:

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \int \vec{v} \cdot \hat{n} \cdot dS \\ \Phi &= \frac{\pi R^4}{8\eta} \cdot \frac{|\Delta p|}{\Delta l} \end{aligned} \quad (\text{B.0.1})$$

¹ $v(r) = 0 \Leftrightarrow r = R, y v'(r) = 0 \Leftrightarrow r = 0$

Apéndice C

Tensión superficial de una disolución.

J.A.V. Butler en un artículo publicado en 1923 bajo el nombre de *Thermodynamics of the Surfaces Solutions* enuncia una expresión para la tensión superficial de una disolución, sirviéndose del tratamiento termodinámico clásico que hizo Gibbs para la capilaridad. Este último concibió un sistema cerrado en equilibrio dividido por una superficie, quedando su masa dividida en tres partes. La primera formando parte de la superficie divisora, mientras que las otras dos mitades homogéneas se extendían al finalizar esta primera a ambos lados de dicha superficie. Como todo el sistema se encuentra en equilibrio:

$$\left. \begin{array}{l} du + du' + du'' \geq 0 \\ ds + ds' + ds'' = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{C.0.1})$$

Donde u y s son la energía interna y la entropía asociada a la superficie divisora,

mientras que u' y s' , u'' y s'' corresponden a las susodichas funciones para las dos mitades homogéneas que restan.

Gibbs en primera instancia consideró que *el área de la superficie divisora o interfase permanece constante*. En tal caso, si la variación en la energía interna del sistema viene dada por un cambio en la composición del sistema, para la región pegada a la superficie:

$$du = T \cdot ds + \mu_1 \cdot dm_1 + \dots + \mu_n \cdot dm_n$$

Donde m_i son las masas de los n distintos componentes del sistema presente en dicha región y μ_i su respectivo potencial químico. Para las dos regiones homogéneas restantes:

$$du' = T' \cdot ds' + \mu'_1 \cdot dm'_1 + \dots + \mu'_n \cdot dm'_n$$

$$du'' = T'' \cdot ds'' + \mu''_1 \cdot dm''_1 + \dots + \mu''_n \cdot dm''_n$$

Si no existe conversión de unos compuestos en otros:

$$dm_i + dm'_i + dm''_i = 0; \quad i = 1 \dots n$$

Y la temperatura del sistema permanece constante, $T = T' = T''$. Los potenciales químicos para cada uno de los componentes en cada región permanecen igualmente constantes, satisfaciéndose la condición de equilibrio de los sistemas multicomponentes:

$$\mu_i = \mu'_i = \mu''_i; \quad i = 1 \dots n$$

En el caso de que se consideren variaciones para las cuales, *el área de la superficie divisora no permanece constante*, Gibbs introduce en la ecuación energética

de estado un término asociado a dicha variación, γdA :

$$du = T \cdot ds + \mu_1 \cdot dm_1 + \dots + \mu_n \cdot dm_n + \gamma \cdot A$$

Siendo γ la tensión superficial o trabajo por unidad de superficie incrementada. Integrando la expresión se tiene

$$\underbrace{u - T \cdot s}_I = \underbrace{\mu_1 \cdot m_1 + \dots + \mu_n \cdot m_n}_{II} + \underbrace{\gamma \cdot A}_{III}$$

Donde:

- I. La energía libre total asociada a la masa que contiene a la superficie divisora.
- II. La energía libre asociada para las mismas cantidades de materia que en cualquiera de las otras dos fases homogéneas.
- III. La energía libre adicional asociada a la unidad de área de la superficie divisora.

Este último término ha de estar relacionado de alguna forma con las moléculas presentes o pegadas a la superficie. Supóngase que es posible asignar valores al potencial químico de cada especie en la superficie o sus cercanías:

$$u - T \cdot s = \sum \mu_1^A \cdot \delta m_1^A + \dots + \sum \mu_n^A \cdot \delta m_n^A$$

Donde μ_i es el potencial químico asociado al elemento δm_i , extendiéndose el sumatorio a toda la superficie. La cuestión, para dar una solución al problema, es determinar como varia estos potenciales con la distancia desde la superficie.

Considérese para empezar que, la masa que comprende a la superficie divisora es una *única capa de moléculas*, y el resto de la masa del sistema esta contenida en las dos zonas homogéneas a ambos lados de esta. Si n_i^A es el numero de moléculas de la substancia i presente en la superficie divisora y A_i el área que ocupa dentro de la misma, si la masa que la comprende está compuesta por n substancias:

$$\begin{aligned} A_1 \cdot n_1^A + \dots + A_n \cdot n_n^A &= A \\ A_1 \cdot \lambda_1 + \dots + A_n \cdot \lambda_n &= 1; \quad \frac{n_i^A}{A} = \lambda_i \end{aligned} \quad (\text{C.0.2})$$

Luego las posibles variaciones en la capa de moléculas que forma la superficie, si esta permanece invariable, obedecerán a la expresión:

$$A_1 \cdot dn_1^A + \dots + A_n \cdot dn_n^A = 0 \quad (\text{C.0.3})$$

El principal logro de Gibbs en el tratamiento termodinámico de los materiales, fue no tener que hacer suposiciones acerca de la disposición de las moléculas que lo forman, siendo sus resultados completamente independiente a la estructura. En los sistemas homogéneos, donde la composición es conocida de forma independiente, es posible determinar algunas variables termodinámicas en función de la misma. Sin embargo, en los sistema gobernados por la capilaridad no es posible tomar la composición del sistema como una variable conocida.

Continuando con la restricción de que la superficie divisora esta formada por una única capa de moléculas, se determinaran las condiciones de equilibrio cuando sus componentes son independientes, y cuando no.

En el primer caso, cuando **los componentes que forma la superficie son independientes**, las variaciones de la energía en la capa divisora, cuando su área

permanece constante vendrá dada por la ecuación:

$$du^A = T^A \cdot ds^A - p^A \cdot dv^A + \mu_1^A \cdot dn_1^A + \dots + \mu_n^A \cdot dn_n^A$$

Donde las dn_i no son independientes, están sujetas a la condición (C.0.3) . De manera similar para las dos masas homogéneas que conforman el resto del sistema:

$$du' = T' \cdot ds' - p' \cdot dv' + \mu_1' \cdot dn_1' + \dots + \mu_n' \cdot dn_n'$$

$$du'' = T'' \cdot ds'' - p \cdot dv'' + \mu_1'' \cdot dn_1'' + \dots + \mu_n'' \cdot dn_n''$$

Si el sistema está en equilibrio (C.0.1):

$$\begin{aligned} & T^A \cdot ds^A - p^A \cdot dv^A + \mu_1^A \cdot dn_1^A + \dots + \mu_n^A \cdot dn_n^A \\ & + T' \cdot ds' - p' \cdot dv' + \mu_1' \cdot dn_1' + \dots + \mu_n' \cdot dn_n' \\ & + T'' \cdot ds'' - p \cdot dv'' + \mu_1'' \cdot dn_1'' + \dots + \mu_n'' \cdot dn_n'' \geq 0 \end{aligned}$$

Como en las regiones homogéneas en equilibrio se cumple $T = T' = T''$, $p = p' = p''$, $\mu_1 = \mu_1' = \mu_1''$ para todo i desde 1 hasta n :

$$\begin{aligned} & T^A \cdot ds^A - p^A \cdot dv^A + \mu_1^A \cdot dn_1^A + \dots + \mu_n^A \cdot dn_n^A \\ & + T \cdot (ds' + ds'') - p \cdot (dv' + dv'') + \mu_1 \cdot (dn_1' + dn_1'') + \dots + \mu_n \cdot (dn_n' - dn_n'') \geq 0 \end{aligned}$$

Si no se forman otros componentes a partir de los constituyentes, la masa de cada uno de ellos permanece constante, y por lo tanto:

$$dn_i^A = -(dn_i' + dn_i'') , \quad i = 1, \dots, n$$

Resultado la entropía y el volumen del sistema igualmente constante:

$$ds^A = -(ds' + ds'') ; \quad dv^A = -(dv' + dv'')$$

Quedando la ecuación energética de estado reducida a:

$$(T^A - T) \cdot ds^A - (p^A - p) \cdot dv^A + (\mu_1^A - \mu_1) \cdot dn_1^A + \dots + (\mu_n^A - \mu_n) \cdot dn_n^A \geq 0$$

Esta ecuación, teniendo en cuenta que ds^A y dv^A pueden tomar cualquier valor, y las dn_i están sujetas a la condición (C.0.3), satisfará la condición de mínimo cuando:

$$T = T^A$$

$$p = p^A$$

$$\frac{\mu_1^A - \mu_1}{A} = \frac{\mu_2^A - \mu_2}{A} = \dots = \frac{\mu_n^A - \mu_n}{A} \quad (\text{C.0.4})$$

Si se introduce en la ecuación energética de estado las variaciones por un incremento en el área de la superficie de la capa divisora:

$$du^A = T \cdot ds^A - p \cdot dv^A + \mu_1^A \cdot \lambda_1 \cdot dA + \dots + \mu_n^A \cdot \lambda_n \cdot dA$$

donde $\lambda_1 \cdot dA + \dots + \lambda_n \cdot dA$ será el numero de moléculas que van a formar parte de ella dada por (C.0.2). Para el resto, las dos mitades homogéneas del sistema, tal variación vendrá dada por:

$$du = T \cdot ds + p \cdot dv^A - \mu_1 \cdot \lambda_1 \cdot dA - \dots - \mu_n \cdot \lambda_n \cdot dA$$

El incremento de energía que sufrirá todo el sistema será:

$$du^A + du = T \cdot (ds^A + ds) + (\mu_1^A - \mu_1) \cdot \lambda_1 \cdot dA + \dots + (\mu_n^A - \mu_n) \cdot \lambda_n \cdot dA$$

Como la tensión superficial es el trabajo necesario para incrementar el área de una superficie, en el equilibrio se tiene:

$$\gamma = \frac{du^A - du}{dA} - T \cdot \frac{(ds^A + ds)}{dA} = (\mu_1^A - \mu_1) \cdot \lambda_1 + \dots + (\mu_n^A - \mu_n) \cdot \lambda_n$$

Combinando esta última expresión con las ecuaciones (C.0.2) y (C.0.4):

$$\gamma = \frac{\mu_1^A - \mu_1}{A_1} = \dots = \frac{\mu_n^A - \mu_n}{A_n}$$

Por la definición de potencial químico para una mezcla de gases ideales en condiciones isothermas:

$$(d\mu_i = v_i dP)_T$$

donde v_i es el volumen molar parcial del gas. Aplicando la ecuación de estado de los gases ideales se tiene:

$$d\mu_i = R \cdot T \cdot d \ln p_i$$

En las disoluciones reales donde se cumpla la ley de Raoult; donde las presiones de sus componentes condensados corresponden a las presiones de vapor de las fases gaseosas en equilibrio con ellas. Siendo estas pequeñas y difíciles de medir, se acostumbra a usar en lugar de ellas la actividad α_i : $\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \alpha_i$

Así la expresión para la tensión superficial quedaría:

$$\gamma = \gamma_{01} + \frac{R \cdot T}{A_1} \cdot \ln \frac{\alpha_1^A}{\alpha_1} = \dots = \gamma_{0n} + \frac{R \cdot T}{A_n} \ln \frac{\alpha_n^A}{\alpha_n}$$

$$\gamma_{0i} = \frac{\mu_i^{0A} - \mu_i}{A_i}; \quad i = 1 \dots n$$

Donde γ_{01} es el valor de la tensión superficial cuando $\alpha_i = \alpha_i^A = 1$, i.e. la tensión superficial para el elemento puro.

Para un sistema bicomponente la ecuación se reduce a:

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{R \cdot T}{A_1} \cdot \ln \frac{\alpha_1^A}{\alpha_1} = \gamma_2 + \frac{R \cdot T}{A_2} \ln \frac{\alpha_2^A}{\alpha_2} \quad (\text{C.0.5})$$

Donde:

- R es la constante de los gases ideales;
- T la temperatura;
- γ_i la tensión superficial del elemento puro, que tiene una tendencia lineal con la temperatura:

$$\gamma_i = \gamma_{if} + \frac{d\gamma_i}{dT} (T - T_{if})$$

Con γ_{if} la tensión a la temperatura de fusión T_{if} .

- A_i el área molar o superficie ocupan los átomos del elemento i en la superficie divisora

$$A_i = 1,09 \cdot N_0^{\frac{1}{3}} \cdot V_i^{\frac{2}{3}} = 1,09 \cdot N_0^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{M_i}{\rho_i} \right)_i^{\frac{2}{3}}$$

Que tambien depende de la temperatura, ya que la densidad es funcion lineal de esta:

$$\rho_i = \rho_{if} + \frac{d\rho_i}{dT} (T - T_{if})$$

Donde ρ_{if} es la densidad a la temperatura de fusión.

- α_i es la actividad del elemento i e α_i^A la actividad del mismo que forma parte de la superficie divisora o interfase.

Segun Yeum y colaboradores¹ el coeficiente de actividad f_i esta relacionado con el de la interfase f_i^A mediante la razón entre los numeros de coordinacion del elemento i en la fase homogenea z y en la interfase z' :

$$\ln f_i^A = \frac{z^A}{z} \cdot \ln f_i$$

Como la frontera entre composiciones esta dibujada por una monocapa, si a un lado de esta el numero de primeros vecinos es $i \cdot z$ y al otro $j \cdot z$, el numero de sus primeros vecinos será: $z' = (i + j) z$. En el cuadro C.1 se tienen los valores para el Al, Si y Ti. Asumiendo que la monocapa la forman unicamente atomos de silicio cuyo numero de coordinacion es 9, y que las composiciones en la interfaz es identica al resto, $\chi_i^A = \chi_i$, sutituyendo la actividad por el producoto ente la fracción molar χ_i y el coeficiente de actividad f_i en la relacion de Bultler C.0.5 las expresiones de las tensiones para ambas mezclas se reducen a:

$$\gamma = \gamma_1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{R \cdot T}{A_1} \cdot \ln f_1$$

¹K.S. Yeum et al. "Estimation of surface tension of binary alloy " Metallurgical Transaction B, Vol 20B October 1989

Donde el subíndice 1 se correspondería al Si. El coeficiente de actividad para la mezcla Si/Al y para la mezcla Si/Ti no será la misma puesto que la energía libre parcial de Gibbs no es la misma para ambos casos:

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \ln f_1$$

Es posible obtener los coeficientes de actividad para ambos sistemas a partir de sus respectivos diagramas de fase binarios.

Según Thurmond y Kowalchik², la línea de liquidus para sistemas binarios donde el silicio o el germanio son participantes puede ser ajustada mediante una ecuación con dos constantes a y b , cuya forma sugiere que las propiedades termodinámicas de la aleación en estado líquido son función de la composición y la temperatura:

$$\alpha = \frac{RT_l \ln f_{Si}^l}{(1 - \chi_{Si})^2} = \frac{T_l \Delta S_{f,Si}^o - \Delta H_{f,Si}^o - RT_l \ln \chi_{Si}}{(1 - \chi_{Si})^2} = a - bT_l \quad (C.0.6)$$

Donde T_l es la temperatura de liquidus cuando la fracción de silicio en la mezcla es χ_{Si} y f_{Si}^l su coeficiente de actividad, $\Delta S_{f,Si}^o$ (30,029 J/mol·K) y $\Delta H_{f,Si}^o$ (50.654,3 J/mol) son las entropías y entalpías de fusión del silicio, y R la constante universal de los gases.

Safarian y colaboradores³ obtuvieron a partir de los diagramas de fase binarios de numerosas mezclas con el Si, por medio de esta ecuación, las actividades de

²Thurmond, C.D. y Kowalchik, M. "Germanium and Silicon Liquidus Curves." Bell System Technical Journal, 39: 1. January 1960 pp 169-204. Germ

³J. Safarian et al. "Thermodynamic activities in silicon binary melts" J Mater Sci (2012) 47:5561–5580

los elementos constituyentes. Para lo cual, consideraron que la energía libre de Gibbs no varia cuando por encima de la linea de liquidus aumenta la temperatura del sistema para una composición cualquiera , cumpliendose:

$$\ln f_{Si} = \frac{T^l}{T} \ln f_{Si}^l \quad (C.0.7)$$

3Asi manipulando la ecuacion C.0.6 para despejar $\ln f_{Si}^l$:

$$\ln f_{Si} = \frac{T^l}{T} \left[\frac{a (\Delta S_{f,Si}^o - R \ln \chi_{Si}) - b \Delta H_{f,Si}^o}{R (\Delta H_{f,Si}^o + a (1 - \chi_{Si})^2)} \right] (1 - \chi_{Si})^2$$

Donde las constantes a y b para las mezclas $Si - Al$ y $Si - Ti$ obtenidas quedan recogidas en la tabla

Conocida la actividad del Si es sencillo obtener la del metal con la que forma la mezcla a temperatura constante por integracion grafica de la ecuacion Gibbs-Duhem:

$$\ln f_{Me} = - \int_{\ln f_{Si} \text{ para } \chi_{Si}=1}^{\ln f_{Si} \text{ para } \chi_{Si}=\chi_{Si}} \frac{\chi_{Si}}{\chi_{Me}} d \ln f_{Si}$$

En el cuadro C.3 adjunto, se recojen todos los parámetro usados en los cálculos

Elemento	z	i	j	z'
Al (FCC)	12	1/2	1/4	9
Si (FCC-Diamante)	4	1/2	1/4	3
Ti (HCP)	12	1/2	1/2	12

Cuadro C.1: Primeros vecinos en la interfase

Mezcla	a	b
$Si - Al$	-9789.7	3.7402
$Si - Ti$	-32,8815	-167,32

Cuadro C.2: Constates a y b para las mezclas $Si - Al$ y $Si - Ti$

Elemento	$\gamma_f \left(\frac{mN}{m} \right)$	$\frac{d\gamma_i}{dT} \left(\frac{mN}{m \cdot K} \right)$	$T_f (^{\circ}C)$	$\rho_f \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{d\rho}{dT} \left(\frac{g}{cm^3 \cdot K} \right)$	$\eta_0 (mPa \cdot s)$	$E \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$M \left(\frac{g}{mol} \right)$	$d(nm)$
Al	914	-0,35	660	2,385	$-0,28 \cdot 10^{-3}$	0.149	16.5	26.98	0.053
Si	865	-0,13	1410	2,51	$-0,32 \cdot 10^{-3}$	0.06	36.073	28.08	0.04
Ti	1650	-0,26	1685	4,11	$-0.702 \cdot 10^{-3}$	~ 0.034	~ 68	47.87	0.075

L. Greer, "The Viscosity of Liquid Metals and Alloys," Ada Metals 37, 1791, (1989)

Brandes EA, Brook GB, "Smithells metals reference book, 7 London: Butterworth Heinemann 1992, pp 146-1410

Cuadro C.3: Parametros usados para estimar la tensión superficial y viscosidad de las mezclas infiltrantes

Apéndice D

Viscosidad de una disolución binaria.

Asi mismo la viscosidad de una solucion binara viene dada por la ecuación:

$$\eta_{\frac{1}{2}} = \frac{x_1\eta_2 + x_2\eta_1}{1 + \eta_E}$$

Donde η_i son las viscosidades de los elementos y η_E es la desviacion respecto a la solución ideal debido a las interacciones entre sus componentes:

$$\eta_i = \eta_{0i} \cdot e^{\left(\frac{E_i}{R \cdot T}\right)}$$

$$\eta_E = -\frac{5x_1x_2(d_1 - d_2)^2}{x_1d_1^2 + x_2d_2^2} + 2 \left[\left(1 + \frac{x_1x_2(\sqrt{M_1} - \sqrt{M_2})^2}{(x_1\sqrt{M_1} + x_2\sqrt{M_2})^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] - 0,12 \cdot (x_1 \cdot \ln f_1 + x_2 \cdot \ln f_2)$$

Siendo E_i la energía de activacion de Gibbs, d_i los radios iónicos de Pauli y M_1 las masas atomicas.

Los datos empleados para los calculos estan recogidos en la tabla C.3

Apéndice E

Elementos químicos

La composición de las especies químicas que forman parte de la mezcla se detallan a continuación:

La composición de los polvos de silicio usado aparece en la siguiente tabla

Polvo de silicio SilgrainHG®						
<i>Análisis</i>	<i>Si (% peso)</i>	<i>Fe (% peso)</i>	<i>Al (% peso)</i>	<i>Ca (% peso)</i>	<i>Ti (% peso)</i>	<i>Tamaño</i>
<i>Máximo</i>	99,7	0,05	0,12	0,02	0,003	-
<i>Mínimo</i>	99,6	0,03	0,09	0,01	0,001	-
<i>Típico</i>	99,6	0,04	0,11	0,02	0,0021	02-20

El aluminio en grano usado, de un 97 % de pureza mínimo, es de la casa Riedel-Haën distribuido por Sigma-Aldrich (Lot. 502030, CAS 7429-90-5).

El titanio en polvo con un 99,5 % de pureza usado es de la casa Alfa Aesar GmbH & Co KG (Lot: G29W054, CAS 7440-36-6)

Apéndice F

Preparación de muestras y probetas

F.1. Cortadora Buehler Isomet

Cortadoras de precisión empleadas para la obtención de probetas para los distintos estudios y ensayos de las distintas muestras (*Imagen b figura F.1.1*). Se usaron dos tipos de discos de corte, uno de baja densidad para las muestras con Al y otro de alta densidad para las muestras con $TiSi_2$. Se tomaron las velocidades de corte recomendadas por el fabricante en cada caso.

F.2. Discoplan-TS

Esta máquina, Studers Discoplan-TS (*Imagen c figura F.1.1*), se ha usado con dos fines, para eliminar los restos de infiltración, y en la preparación de las pro-



(a) Lijadora-Pulidora Buehler, (b) Cortadora Buehler Isomet y (c) Discoplan-TS

Figura F.1.1: Maquinaria preparación de muestras

vetas para los ensayos mecánicos. En el primer caso, para eliminar la la mezcla infiltrante sobrante solidificada y restos de naveta inclusive, cuando la capa de nitruro de boro no resulta como barrera para prevenir la reacción con el silicio liquido; para los restos mas gruesos se ha usado la hoja de corte circular, y la rectificadora o esmeriladora de precisión, para liberar la superficie de la muestra de los restos más finos. En el segundo caso, la disposición del brazo de la rectificadora junto a su precisión, han posibilitado la fabricacion de probetas para los ensayos de compresion con forma de paralepipedos de 3x3x6 mm, cuyas caras han de ser paralelas.

F.3. Lijadora-Pulidora Buehler

Maquina empleada para lijar y pulir la superficie de las muestras a carterizar (*Imagen a figura F.1.1*). El proceso comineza con el embutido de las muestras en resina. Una vez endurecida, comienza el proceso de lijado. Se empieza con lijas o discos de abrasion de grano grueso y bajas revoluciones por minuto. Conforme se van usando lijas con granos de menor tamaño, se ha de ir aumentando el numero de revoluciones por minuto. La lija más fina empleada a sido una P1200, con un tamaño de grano medio $15m\mu$. En el proceso total se han usado lijas P60 ($269m\mu$), P120 ($125m\mu$), P240 ($58m\mu$), P600 ($26m\mu$), P800 ($22m\mu$) y P1200 ($15m\mu$), y siempre se ha efectuado el lijado con abundante agua para reducir el riesgo de deformación en las probetas. 4

El pulido se ha realizado con pasta de diamantes, depositada sobre paños humedecidos con lubricante especifico para tal fin. El tamaño de grano empleado ha sido $9m\mu$, $6m\mu$, $3m\mu$, $1m\mu$ y $1/4m\mu$, realizandose el proceso a altas revoluciones por minuto.

Apéndice G

Técnicas de caracterización.

G.1. Difracción de rayos X

Desde su descubrimiento en 1885 por Röntgen, no pasó mucho tiempo hasta que Laue obtuviera los primeros patrones de interferencia de rayos X al hacerlos incidir sobre un cuerpo cristalino, publicando en 1912 que los átomos actuaban como centros dispersores, y que la forma del patrón daba cuenta de la disposición de éstos en el cristal.

Según las leyes de la electrodinámica, la difracción de rayos X por un sólido cristalino resulta de la oscilación a la que son forzados sus electrones por el campo eléctrico asociado a los fotones de la radiación incidente, convirtiéndolos en dipolos orientados en la dirección de dicho campo y por ende, en centros emisores de nuevas ondas electromagnéticas. Cuando la frecuencia de la radiación emitida es igual a la de la incidente el fenómeno se conoce como dispersión Thomson, o límite para bajas energías de la dispersión Compton. J.J. Thomson

estimó la intensidad del haz difractado por un único electrón a cierta distancia r del mismo como:

$$I(2\theta) = \frac{I_o}{r^2} \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \cdot r_e^2 = \frac{I_o}{r^2} \cdot f_e^{\frac{1}{2}}$$

donde 2θ es el ángulo entre el haz difractado y el incidente, I_o la intensidad de este último y f_e la **longitud de dispersión del electrón** con r_e el radio clásico del electrón.

Para poder explicar los patrones de interferencia observados por Laue, según la aproximación escalar de la difracción, hay que considerar el haz de rayos X como una onda plana (G.1.1), y cada electrón del sólido cristalino como centros emisores de ondas esféricas (G.1.2) de nuevo escalares:

$$\Psi = Ae^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0 - \omega t)} \quad (\text{G.1.1})$$

$$\Psi' = f_e \cdot \frac{A}{D} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r}' - \omega t)} \quad (\text{G.1.2})$$

donde A es la amplitud y D la distancia entre el electrón y la región del espacio donde es medida la perturbación; esta suele ser mucho mayor que la distancia entre los centros dispersores.

Con el fin de determinar la intensidad del haz dispersado por la nube electrónica en un punto del espacio lo suficientemente alejado de ella, considérese primero la superposición de las ondas emitidas por dos electrones:

$$\Psi' = f_e \cdot \frac{A}{D} \left[e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} + e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r}' + \delta)} \right] \quad (\text{G.1.3})$$

donde $\delta = \vec{k} \cdot \vec{r}$ representa la diferencia de fases entre los centros dispersores, siendo \vec{r} el vector que indica la posición de uno respecto del otro y \vec{k} el **vector dispersión** (Ver figura G.1.1). Como el módulo de los vectores de onda incidente y reflejada es el mismo:

$$\delta = (\vec{r} \cdot \vec{k}_0 - \vec{r} \cdot \vec{k}') = k (\vec{r} \cdot \hat{r}_0 - \vec{r} \cdot \hat{r}') = \vec{k} \cdot \vec{r} \quad : \quad \vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}'$$

Si el ángulo subtendido por \vec{k}_0 y \vec{k}' es 2θ :

$$|\vec{k}| = 2k \sin \theta \quad (\text{G.1.4})$$

Así la superposición de las ondas difractadas en función del vector dispersión queda como:

$$\Psi' = f_e \cdot \frac{A}{D} \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} [1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}] \quad (\text{G.1.5})$$

Si en lugar de tomar como referencial uno de los dos electrones, se toma un punto arbitrario O' :

$$\Psi' = f_e \cdot \frac{A}{D} \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} [e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}] \quad (\text{G.1.6})$$

Donde \vec{r}_1 y \vec{r}_2 son los vectores de posición respecto del nuevo origen (Ver figura G.1.1). A partir de esta función, es fácil deducir que la contribución de los j electrones que forman la nube al haz difractado vendrá dada por:

$$\Psi' = f_e \cdot \frac{A}{D} \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} = f \cdot \frac{A}{D} \cdot e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \quad (\text{G.1.7})$$

Definiendose f como la **longitud de dispersión total de la nube**, contemplada

como la suma de las individuales.

La intensidad o el flujo de energía que por unidad de ángulo sólido y tiempo, llega a un punto del espacio lo suficientemente alejado de los centros dispersores, es proporcional al cuadrado de f :

$$I \propto |f|^2 = f_e^2 \left| \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \quad (\text{G.1.8})$$

Como la distribución de los electrones entorno al núcleo no es discreta:

$$f_e \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \rightarrow f_e \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r}$$

donde la integral se extiende al volumen que ocupa el átomo y $\rho(\vec{r})$ es la densidad de la nube electrónica. Dicha integral recibe el nombre de **factor atómico de dispersión** f_a , y en el caso mas sencillo, donde la densidad tiene simetría esférica, toma la forma:

$$f_a = \int_0^R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{r})}{(\vec{k} \cdot \vec{r})} dr$$

Este factor cuantifica la eficiencia de dispersión de un átomo para una dirección dada, siendo inversamente proporcional al ángulo que forman el haz incidente y difractado, tomado el valor del número atómico Z cuando $\theta = 0$.

Cuando se considera al cristal en su totalidad, la intensidad difractada será la suma de las intensidades de las ondas difractadas por las nubes electrónicas de cada

átomo en la red. Se define entonces el **factor de dispersión del cristal** f_{cr} como:

$$f_{cr} = \sum_j f_{aj} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{G.1.9})$$

donde \vec{R}_j es el vector posición del j -átomo en la red. y f_{aj} el factor atómico de dispersión. Sacando provecho de la estructura que se repite a lo largo y ancho del cristal, la celda unidad, es posible descomponer f_{cr} en dos sumandos. Uno extendido sobre todas las celdas unidad que forman la red, que se denominará S o **factor de estructura de red**, y otro sobre los átomos que la componen, F o **factor geométrico de estructura**:

$$f_{cr} = \sum_j f_{aj} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} = \underbrace{\sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n^c}}_S \cdot \underbrace{\sum_m f_{aj} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_m}}_F \quad (\text{G.1.10})$$

Nótese, que no es más que, la descomposición del vector posición de los átomos en la red \vec{R}_j en \vec{R}_n^c y $\vec{\delta}_m$, donde el primero es el vector posición de la n -ésima celda unidad, y el segundo da cuenta de la distribución de los m -átomos en la celda.

En 1913, Bragg, padre e hijo, observaron que el frente de ondas formado por la superposición de ondas elementales difractadas por cada uno de los átomos dispuestos en ciertos planos denominados cristalinicos, es idéntico al frente de ondas de una reflexión especular respecto al haz incidente. Eso es, para cierto ángulo de incidencia, el haz sufre repetidas reflexiones por una familia de planos separados por una distancia d (Ver figura G.1.2). Observándose en cierta región del espacio lo suficientemente lejos de la muestra, un patrón de interferencias debido a la diferencia de camino óptico sufrida por cada una de las reflexiones del haz coherente de rayos X. La condición de interferencia constructiva fue

llamada en honor a ellos como la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{G.1.11})$$

Donde d es la distancia entre planos consecutivos de la misma familia, θ el ángulo subtendido por el plano de reflexión y el haz, y n un entero positivo que da cuenta de que la diferencia de camino óptico, múltiplo de la longitud de onda λ ; esta ha de ser conmensurable con las dimensiones del cuerpo dispersor para que la difracción de como resultado un patrón de interferencias observable.

La condición de Bragg ha de estar intimamente relacionada con el factor de estructura de red S . Considerando una red unidimensional monoatómica de N átomos equiespaciados por el módulo del vector \vec{a} , el factor de estructura de dicha de red sería:

$$S = \sum_{n=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n^c} = \sum_{l=1}^N e^{i\vec{k} \cdot l\vec{a}} \quad (\text{G.1.12})$$

La intensidad dispersada es proporcional al cuadrado de este factor, y la suma de su progresión geométrica proporciona:

$$I \propto |S|^2 = \left| \frac{1 - e^{iN\vec{k} \cdot \vec{a}}}{1 - e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}}} \right|^2 = \frac{1 - \cos(N\vec{k} \cdot \vec{a})}{1 - \cos(\vec{k} \cdot \vec{a})} = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}N\vec{k} \cdot \vec{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{k} \cdot \vec{a}\right)}$$

Luego, la contribución a la intensidad total alcanzará sus valores límites cuando:

$$\frac{1}{2}\vec{k} \cdot \vec{a} = \pi h \quad y \quad \frac{1}{2}\vec{k} \cdot \vec{a} = \pi \left(h + \frac{1}{N} \right)$$

Donde h es un número entero. Demostrando que esta distribución unidimensional de centros dispersores equiespaciados es capaz de generar en cierta región del espacio lo suficientemente lejos de ella un patrón de interferencias.

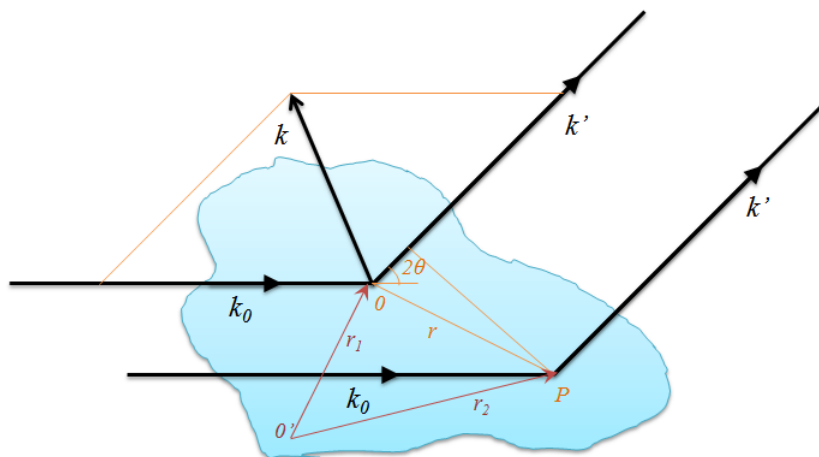


Figura G.1.1: Vector dispersión.

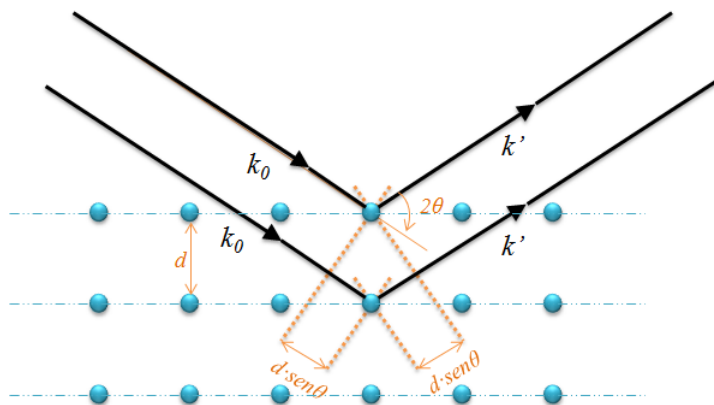


Figura G.1.2: Reflexiones de Bragg

En el caso de tener una red monoatómica tridimensional, es posible descomponer el vector \vec{R}_n^c en los vectores básicos del triedro que forma la celda unidad:

$$S = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n^c} = \sum_{l_1=1}^{N_1} \sum_{l_2=1}^{N_2} \sum_{l_3=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot (l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c})} \quad (\text{G.1.13})$$

La intensidad dispersada se expresará en este caso como:

$$I \propto \left| \sum_{l_1=1}^{N_1} \sum_{l_2=1}^{N_2} \sum_{l_3=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot (l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c})} \right|^2 = \left| \sum_{l_1=1}^{N_1} e^{i\vec{k} \cdot l_1\vec{a}} \right|^2 \left| \sum_{l_2=1}^{N_2} e^{i\vec{k} \cdot l_2\vec{b}} \right|^2 \left| \sum_{l_3=1}^{N_3} e^{i\vec{k} \cdot l_3\vec{c}} \right|^2 \quad (\text{G.1.14})$$

Al igual que en el caso monodimensional, la distribución periódica de los centros dispersores generará un patrón de interferencias en una región del espacio comparativamente lejos de la red. Cuya intensidad será máxima cuando simultáneamente satisfagan la condición:

$$\vec{k} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad ; \quad \vec{k} \cdot \vec{b} = 2\pi k \quad ; \quad \vec{k} \cdot \vec{c} = 2\pi l$$

Donde h , k y l son números enteros, denominados **índices de Miller**.

Ewald en 1921 desarrollo un método geométrico para calcular vectorialmente la suma de las intensidades de los haces reflejados por cada plano de simetría a partir de lo que consideró como **la red recíproca**. Según la ley de Bragg (G.1.11), la inversa de la distancia interplanar, d^{-1} , siempre pivota entre 0 y $2 \cdot \lambda^{-1}$. Tomando como origen uno de los centros dispersores del cristal, dibujó una esfera de radio $2 \cdot \lambda^{-1}$, donde estarán contenidos todos los posibles valores de d^{-1} capaces de crear interferencia constructiva. En el interior de esta esfera conocida como esfera límite, Edwald inserta otra segunda, ésta conocida como esfera de reflexión, que ha de ser tangente y pasar por el centro de la primera.

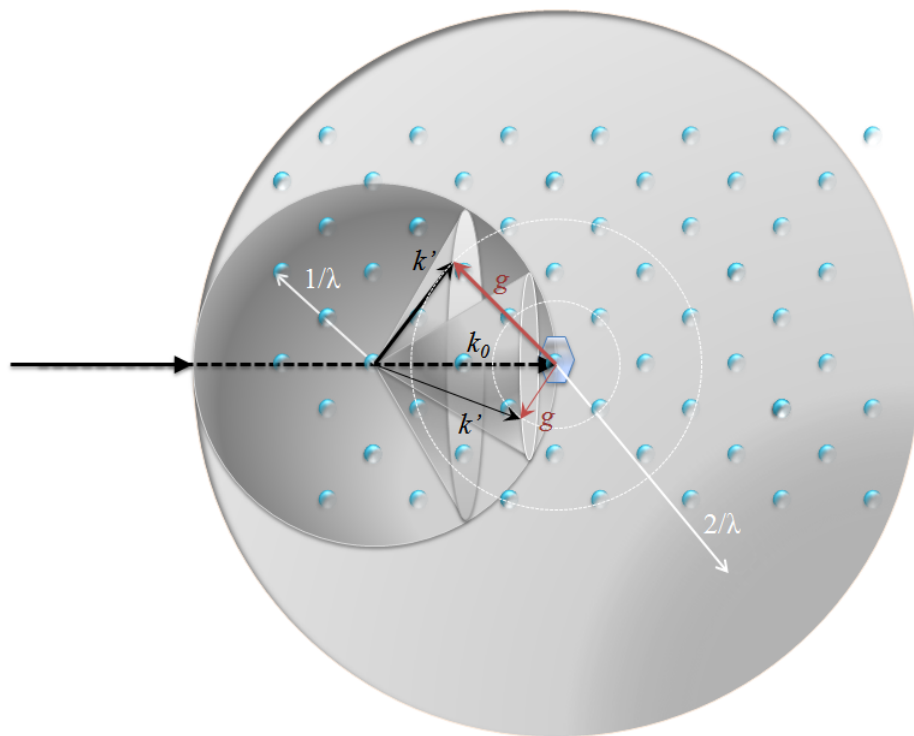


Figura G.1.3: Esfera de Ewald

Sea un haz con vector de onda \vec{k}_0 que pasa por el centro de ambas esferas. Tomando un segmento paralelo al haz dispersado que pasa por el centro de la esfera de reflexión, dibuja la cuerda que une el punto de corte de la esfera de reflexión con dicho segmento y el centro de la esfera límite u origen. La longitud de la cuerda coincide con el módulo del vector dispersión \vec{k} , que Ewald bautizó como \vec{g} , o **vector de la red recíproca** (Ver figura G.1.3). Igualando los módulos de los vectores de onda incidente y reflejada a la longitud del radio de la esfera de reflexión:

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}'| = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow |\vec{g}| = \frac{1}{d}$$

Luego la ley de Bragg en la red recíproca se escribe como:

$$\vec{k}_0 + \vec{g} = \vec{k}'$$

Nótese que \vec{g} es perpendicular a los planos de difracción o reflexión. Al igual que el vector posición de la celda unidad, \vec{g} también se puede descomponer en los vectores unitarios que conforma la celda unidad en el espacio recíproco, definidos como:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a} \times \vec{b})$$

donde V_c es el volumen de la celda unidad. Se define el vector de posición para la nueva red recíproca como:

$$\vec{g} = n_1 \vec{a}^* + n_2 \vec{b}^* + n_3 \vec{c}^* \quad : \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$$

El concepto de red recíproca simplifica las sumas que definen los factores de estructura. Nótese el producto escalar de los vectores de la red directa y recíproca

:

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 2 \cdot \pi & \vec{a}^* \cdot \vec{b} &= \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 2 \cdot \pi & \vec{b}^* \cdot \vec{a} &= \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 2 \cdot \pi & \vec{c}^* \cdot \vec{a} &= \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{aligned}$$

Considerese ahora un vector \vec{u} cualquiera de la red directa, se define la suma sobre todos los vectores posición de las celdas unidad en la red como:

$$\sum_{n=1}^N e^{i\vec{u} \cdot \vec{R}_n^c} = N \delta_{\vec{u}, \vec{g}}$$

Donde N es el numero total de celdas unidad, y la $\delta_{\vec{u}, \vec{g}}$ significa que la suma vale cero cuando \vec{u} es distinto de \vec{g} :

$$\vec{A} \cdot \vec{R}_n^c = \vec{A} \cdot \vec{g} = 2\pi \left(n_1 \vec{a}^* + n_2 \vec{b}^* + n_3 \vec{c}^* \right) \cdot \left(l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c} \right) = 2\pi (n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3)$$

Comparando el resultado obtenido para esta suma con el factor de estructura S , este se anula para todos los valores del vector \vec{k} excepto para los que sean iguales \vec{g} ; aquellos normales a los planos hkl . Luego:

$$S_{hkl} = N \quad : \quad f_{cr, hkl} = F_{hkl} \cdot N \Rightarrow I_{hkl} \propto |f_{cr, hkl}|^2 \propto |F_{hkl}|^2$$

Donde F_{hkl} es el factor geométrico de estructura. Asumiendo que todos los átomos son idénticos en la celda unidad y tomando el vector de posición de átomo

m-ésimo , y al vector \vec{g} como:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\delta}_m &= a_m \cdot \vec{a} + b_m \cdot \vec{b} + c_m \cdot \vec{c} \\ \vec{g} &= 2\pi \left(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right) \end{aligned} \right\} \longrightarrow F_{hkl} = f_a \sum_m e^{i\vec{g} \cdot \vec{\delta}_m} = f_a \sum_m e^{i2\pi(ha_m + kb_m + lc_m)}$$

(G.1.15)

Por ejemplo, para los átomos de una celda unidad cubica centrada en el cuerpo que están en las posiciones reticulares $(0, 0, 0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$:

$$F_{hkl} = f_a \left(1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right)$$

De forma que, los planos para los cuales la suma de los índices de Miller en la estructura bcc resulte par, la superposición de los haces reflejados por ellos sera constructiva, y destructiva en el caso contrario.

G.1.1. Difractograma de polvo

Se conocen como difractómetros los equipos diseñados para medir tanto las intensidades del patrón de interferencias, como la distancia que separan los planos cristalinos responsables, así como la orientación de estos respecto al haz incidente. Constituido básicamente por una fuente y un detector de rayos X, estando éste último asociado a un sistema de recolección y análisis de datos. Existen tres tipos, dependiendo de cómo se dispongan fuente, muestra y detector: El método de Laue, el de rotación del cristal y el de polvo cristalino.

El método de Laue es el más veterano de los tres. Consiste en hacer incidir sobre un cristal fijo un espectro continuo obtenido a partir de un tubo de rayos X, de manera que cada plano refleja el haz cuya longitud de onda satisface la ley de

Bragg para una orientación dada. Los detectores, dispuesto uno entre la fuente y el cristal, y el otro después de este, recogen tanto los haces difractados que atraviesan el cristal como los reflejados por él, obteniéndose una distribución de puntos. Como no se sabe cual es la longitud de onda que ha dado origen a cada punto, no es posible cuantificar los parámetros de red, solo establecer relaciones entre ellos que ayuden a determinar la simetría del cristal y las orientaciones de sus planos. A pesar de esta gran limitación, el cada vez más extendido uso de la radiación sincrotrón, que mejora notablemente la intensidad del haz, ha sabido sacar partido a la gran ventaja que supone la rapidez en la obtención de datos, siendo muy eficaz en el estudio de la cinética de las reacciones químicas, o el efecto que magnitudes intensivas como la temperatura y los campos electromagnéticos ejercen sobre las estructuras cristalinas.

En el método del cristal giratorio a diferencia del anterior, el haz incidente es monocromático y como indica su nombre el cristal rota a velocidad angular constante perpendicularmente al haz. El patrón de interferencias es recogido sobre una película fotográfica dispuesta en un cilindro que rodea al cristal y cuyo eje coincide con el de giro del mismo. La ventaja que presenta sobre el anterior es la posibilidad de medir con exactitud el tamaño y forma de la celda unidad, así como la disposición de los átomos en ella.

El método de polvo cristalino. Desarrollado por Debye y Scherrer en Alemania en 1916, soslaya la incapacidad de los métodos anteriores para poder analizar muestras policristalinas, identificando fases, determinando con precisión sus parámetros de red y descubriendo imperfecciones estructurales. Sin embargo, no fue hasta la década de los 70 cuando el método de refinado de estructuras cristalinas propuesto por Rietveld en 1969 mostró todo su potencial. Se fundamenta en la variación del ángulo de incidencia θ de un haz monocromático de rayos X sobre un conjunto de cristales orientados al azar, de forma que las reflexiones de

ciertos planos cristalográficos irán dando paso a otras, formando haces cónicos de ángulo 2θ cuyo eje de revolución coincide con el haz incidente. El resultado es la proyección para cada ángulo de incidencia de un conjunto de anillos concéntricos al haz incidente. Esto es tanto, como asumir que el vector de onda del haz incidente toma todas las orientaciones posibles en el espacio recíproco, o que la red recíproca rota libremente en torno a su origen. Así los vectores de posición de la red recíproca \vec{g} que tocan la superficie de la esfera de reflexión, pertenecen a los planos orientados que satisface la ley de Bragg para cada ángulo de incidencia, generando un haz reflejado cónico de ángulo 2θ (Ver figura G.1.3). Para asegurar la orientación de los cristales al azar si estos no forman parte de un policristal, es necesario reducirlos a polvo mediante molienda y asegurar que su tamaño sea menor que la sección eficaz del haz; de ahí el nombre de la técnica. El concepto de polvo viene dado por el número y el tamaño de cada uno de los cristales que forman la muestra y no por su estado de agregación. El tamaño óptimo ronda las $10\ \mu m$.

Los difractómetros que operan con este método pueden trabajar tanto en transmisión como reflexión. En el primero de los casos están equipados con una cámara llamada Debye-Scherrer para recoger los haces difractados sobre una película fotográfica. En el segundo caso, la más extendida configuración y usada aquí, es la conocida como Bragg-Brentano, donde las reflexiones de Bragg para un ángulo de incidencia θ son recogidas por un detector, cuya rendija de entrada está alineada con la muestra de manera que el ángulo que forman el haz incidente y reflejado siempre es 2θ (Ver figura G.1.4). El difractograma o espectro de reflexiones se consigue mediante el movimiento relativo entre la fuente y detector, bien dejando la muestra fija, configuración $\theta : \theta$, o variando con θ , configuración $\theta : 2\theta$ donde la fuente permanece fija.

Al igual que el método de Laue, la rapidez con la que se adquieren los espectros

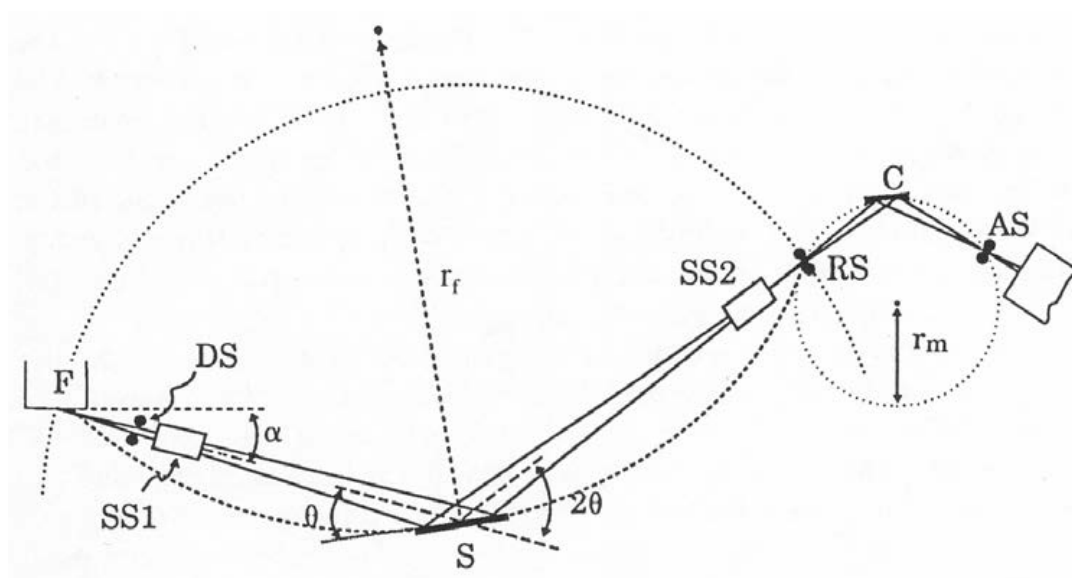
lo hace viable para estudios cinéticos. Pero no todo son ventajas, el principal escollo a superar al analizar cualquier patrón de interferencias polvo, a diferencia de los anteriores, es la pérdida de información que supone la proyección de las tres dimensiones del espacio recíproco de cada cristal a solo una, que da a lugar sobre el plano, al patrón de difracción de las intensidades frente a 2θ (Ver figura G.1.5), donde el grado de solapamiento de picos debido tanto a una limitada resolución experimental como a la alta simetría de los sistemas cristalinos aumenta con 2θ . El patrón de difracción así obtenido es la distribución radial en el espacio recíproco de las intensidades procedentes de las reflexiones de Bragg, más el ruido o fondo que proviene de la dispersión no coherente: dispersión térmica difusa, dispersión Compton o fluorescencia. La intensidad observada en un punto del difractograma $y(2\theta_i)$ será la suma de todas las reflexiones que contribuyen a ese punto $h_{hkl}(2\theta_i)$, más el ruido o fondo $b(2\theta_i)$:

$$y(2\theta_i) = \sum h_{hkl}(2\theta_i)_{hkl} + b(2\theta_i)$$

Sustraído el fondo, el problema es ajustar $h_{hkl}(2\theta_i)$ a una función para todo el difractograma.

G.1.2. Equipos empleados.

Para las cuantificaciones y caracterización microestructural de las muestras se empleó el difratómetro **D8 Discover** de la marca BRUKER, que permite, a través de distintas técnicas, el estudio de fases cuantitativo y cualitativo, análisis de estructura de cristal, alta resolución, reflectometría, mapeo de espacio recíproco, difracción de Rayos X a incidencia rasante en plano (IP-GID), dispersión de Rayos X a bajo ángulo e incidencia rasante (GI-SAXS), tensión residual y estrés,



F es la fuente de rayos X, DS y RS son la rendijas de colimación de salida y entrada, SS1 y SS2 son las rejillas Soler de salida y entrada, S la muestra, C el monocromador, AS la rejilla del detector.

Figura G.1.4: Configuración Bragg-Brentano $\theta : 2\theta$

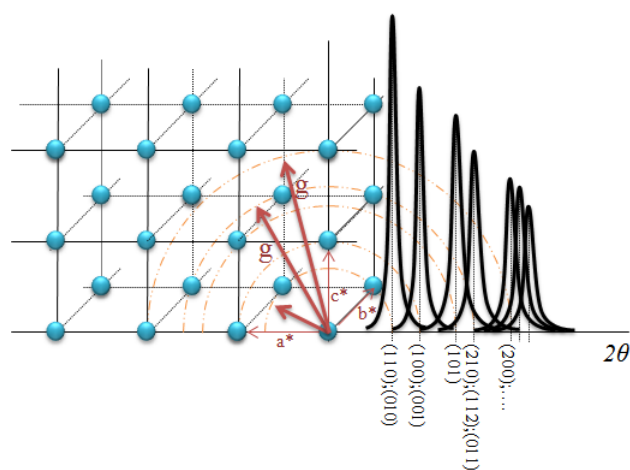


Figura G.1.5: Patrón de difracción polvo

análisis de textura, análisis mediante capilares y micro-difracción.

Para estudiar el comportamiento de cada una de las fases presentes en las muestras cuando varia la temperatura, se empleo el equipo de difracción **D8** de BRUKER ,dotado con cámaras de tratamientos, que permiten realizar medidas de difracción de numerosos sistemas policristalinos bajo condiciones experimentales controladas. Las variables que pueden controlarse durante la obtención de las medidas son la temperatura, entre $-190^{\circ}C$ y $900^{\circ}C$, la presión, desde 10^{-5} bar hasta 10 bar, y la composición química de la atmósfera, pudiéndose emplear un elevado numero de componentes inertes o reactivos.

Ambos equipos estan ubicados en el área de rayos X del C.I.T.I.U.S.

G.2. Fluorescencia de Rayos X.

Al igual que el resto de las técnicas basadas en el uso de los rayos X para la caracterización de materiales, el fundamento reside en la interacción fotón-materia. Cuando un haz de rayos X incide sobre la materia parte de estos fotones la atraviesan, parte son dispersados y el resto son absorbidos. Estos dos ultimos grupos de fotones son los responsables de la difraccion de rayos X el primero, ya discutido, y la fluorescencia de rayos X el segundo.

La absorcion fotoelectronica tiene como fruto la emisión por parte de la muestra irradiada de rayos X denominados caracteristicos, siendo el mecanismo de emision la desexciatación electronica entre los distintos niveles de energia del átomo. Cuando a un electron de las capas internas le es transferida la energia suficiente para superar el potencial de ionización por parte de un foton, abandonará el átomo, siendo el hueco libre dejado ocupado por un electrón de las capas mas

externas. La diferencia de energía entre los niveles donde se produce el salto es liberada en forma de radiación, con longitud de onda en el rango de los rayos X pero mas larga que la incidente, característica del átomo.

La intensidad de la radiación de fluorescencia es proporcional a la abundancia del elemento de la que es característica, lo cual hace posible el análisis químico semicuantitativo de una muestra problema conociendo las líneas de absorción para cada elemento. Nótese que al prefijo *semi* deriva del hecho de que un porcentaje amplio de los fotones que abandonan la muestra sufren procesos inherentes a las propiedades físicas de la muestra, como la absorción e incremento de rayos X, o aquellos derivados de la microestructura de la muestra¹.

El equipo usado está ubicado en el CITIUS², es de la casa PANalytical, modelo Axios³. Es un espectrómetro de baja energía que discrimina la radiación de fluorescencia en función de su longitud de onda. Esto es, los fotones de fluorescencia son discriminados en función de su longitud de onda por la dispersión sufrida al atravesar un monocristal a mitad de trayecto entre la muestra y el detector.

G.3. Microscopia electronica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM⁴, ofrece tanto imágenes como información composicional elemental, de la interacción entre un haz de electrones coherentes y colimados, con una energía que puede ir de los 0,1 a los 40 keV,

¹Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2006, ISBN 3-540-28603-9

²<http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/equipamiento>

³<http://www.panalytical.com/Axios.htm>

⁴Scanning Electron Microscopy

y los átomos de una muestra problema. Todos los equipos están compuestos básicamente de un cañón de electrones, un juego de lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones sobre la muestra, y el conjunto de detectores que recolectan la información resultante de la interacción.

Como resultado del intercambio energético se obtienen básicamente, electrones reflejados con prácticamente la misma energía que el haz incidente, dispersión elástica, electrones secundarios como resultados de la dispersión inelástica, y radiación como resultado de la desexcitación de los electrones de la muestra. De los primeros, electrones retrodispersados o BSE⁵, es posible obtener tanto información composicional como morfológica. De los segundos, electrones secundarios o SE⁶, se obtiene información topográfica de la superficie de la muestra. Y de la radiación, los espectros energéticos de rayos-X dispersados o EDS⁷, de los que se obtiene un análisis químico elemental de la muestra permiten obtener información cuantitativa sobre la composición química de las muestras.

Los equipos usados están ubicados en el CITIUS, Servicio de Microscopía Electrónica⁸: Jeol 6460LV, Philips XL30 e Hitachi S5200, los dos primeros de filamento y el último de emisión de campo.

G.4. Picnómetro

Las medidas de densidad se han realizado con un picnómetro de helio de la casa Quantachrome Instruments⁹, modelo UTRAPYC 1200e. Verificando que el

⁵Back-scattered electrons

⁶Secondary Electrons

⁷Energy-dispersive X-ray spectroscopy

⁸<http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/microscopia/equipamiento>

⁹<http://www.quantachrome.com>

equipo esta calibrado, solo es necesario pesar una probeta extraida de la muestra para obtener la densidad, que será el valor promedio de un numero dado de medidas; mínimo 4. El numero de probetas por muestras han sido tres almenos.

G.5. Microdurómetro.

El equipo usado en los ensayos de dureza es un microdurometro de la casa Future-Tech¹⁰, modelo FM-ARS 900. Este lleva asociado un sistema de medición y adquisición de datos, equipado con indentores Vickers y Knoop con cargas de hasta 2kg.

G.6. Compresión.

Los enayos de compresión se han realizado con un equipo de deformación a velocidad constante MicroTest EM1/50/FR¹¹ acoplado a un horno de alta temperatura. En la imagen de la figura G.6.1 se muestra el sistema completo: la máquina de deformación con su controlador y sistema de adquisición de datos, el horno con su respectivo controlador y el sistema de refrigeración, que matiene la célula de carga a una temperatura constante cuando éste esta trabajando.

¹⁰<http://www.ft-hardness.com>

¹¹<http://www.microtest-sa.com>

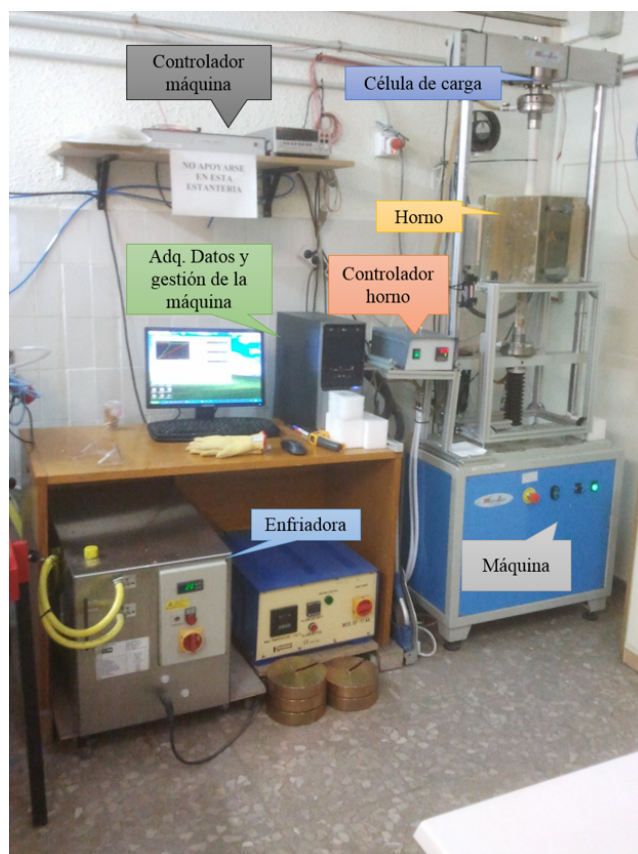


Figura G.6.1: Sistema ensayos de deformación por compresión

G.7. Dilatómetro

El dilatómetro usado en este trabajo es de la casa Adamel Lhomargy, modelo DI-24 (*Ver figura*). Ubicado en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, en la unidad de Mecanoquímica y Reactividad de Materiales.

Este dilatómetro controlado por un sistema informático con adquisición de datos, puede operar bajo atmósferas controladas desde la temperatura ambiente hasta los 1600°C, con muestras de una sección máxima 8x8mm y 40mm de longitud.

G.8. TAC

Mediante esta técnica no destructiva es posible obtener una radiografía en 3D del objeto completo, muy útil para buscar defectos de fabricación. El equipo empleado es el Y.Cougar¹² de la marca Yxlon, toma radiografías de secciones de las muestras, que el software asociado renderiza para obtener imágenes en 2D y 3D.

G.9. Calorímetro diferencial de barrido

Este equipo se encuentra en el CITIUS, en el Servicio de Caracterización Funcional, modelo SDT-Q600 de la casa TA Instruments¹³, capaz de medir simultáneamente, el flujo de calor (DSC) y el cambio de peso (TGA) de una misma muestra desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. EL TGA tiene instalado

¹²<http://www.yxlon.com>

¹³<http://www.tainstruments.com>

una balanza con dos brazos con sensibilidad de 0.1 microgramos y el DSC mide el flujo de calor de una muestra en un “pans” en comparación con un pans sin muestra, ambos de alumina; previamente calibrado con una muestra estándar de zafiro. Dada esta configuración, considerar siempre como referencia el portamuestra vacío de alumina, tomada como protocolo por el servicio, no es imposible obtener valores válidos para el cálculo de los calores de reacción, ni calcular los coeficientes para estimar la velocidad de reacción[80], luego el resultado de las medidas solo es útil para hacer un estudio comparativo entre muestras. Los ensayos se realizaron bajo un flujo constante de argón de $10\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ y una rampa de temperaturas de $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta superar la temperatura de fusión del silicio, 1450°C , donde las muestras para cada composición se han introducido en un portamuestras de alúmina pintado previamente con una suspensión de nitruro de boro y como muestra de referencia, según protocolo, ha sido el portamuestras de alumina vacío.

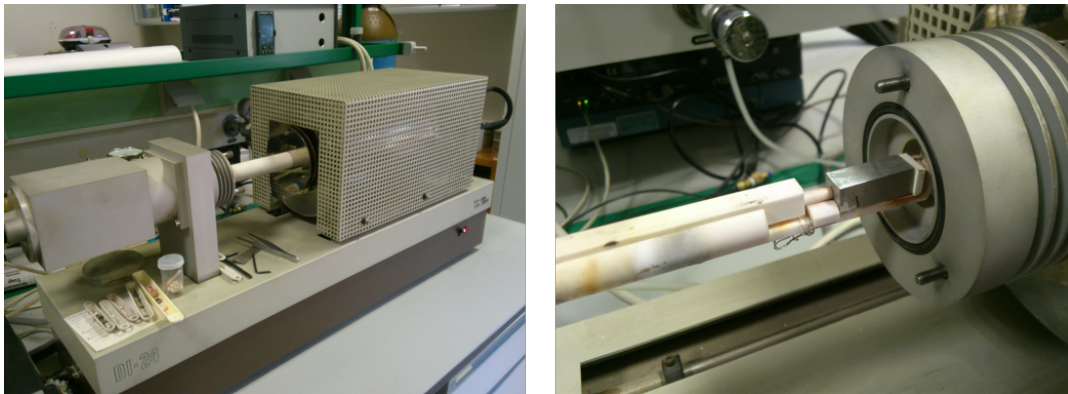


Figura G.7.1: Dilatómetro Adamel Lhomargy DI-24